

27



332719

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de EL PASO PRODUCTS COMPANY

entidad ~~de nacionalidad~~ norteamericana,

con domicilio en 7th Street y North Grant Street, Odessa, Tejas, Estados Unidos de América,

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION SELECTIVA DE HALUROS OLEFINICOS". -

26.6.67



Este invento se refiere a procedimientos de oxihalogenación y, más particularmente, a un procedimiento para la oxihalogenación de hidrocarburos alifáticos, con el fin de producir haluros alílicos.

5 Es bien conocido el hecho de que los hidrocarburos alifáticos pueden halogenarse por la reacción con un haluro de hidrógeno y aire u oxígeno; dicho procedimiento se ha llegado a conocer como oxihalogenación. Este procedimiento, por lo común, se lleva a cabo a temperatura elevada, en presencia de un catalizador, como por
10 ejemplo un catalizador del tipo Deacon, formándose así hidrocarburos clorados. En dichas reacciones los rendimientos son, por lo general, intolerablemente bajos, por el hecho de que ocurre una diversidad de halogenaciones
15 que dan lugar a mezclas del producto.

Por lo común, estos procedimientos de oxihalogenación se desarrollan mediante una reacción del haluro de hidrógeno con oxígeno, en presencia de un catalizador, para formar un agente de halogenación, el cual, posteriormente,
20 reacciona con el hidrocarburo para formar un hidrocarburo halogenado.

Aunque en lo general las reacciones de oxihalogenación son bien conocidas, aún tienen que llegar a un índice económico satisfactorio para la preparación de
25 ciertos compuestos convenientes, a causa del número casi ilimitado de productos que se forman en el procedimiento, en particular por lo que se refiere a la formación de determinados haluros olefínicos. En realidad, la técnica anterior indica que dichas reacciones aún tienen que deparar
30 una ruta satisfactoria de una etapa para producir ha-



luros olefínicos a partir de hidrocarburos alifáticos, -
mediante la aplicación de una técnica de oxihalogenación.

Aunque son bien conocidas, las reacciones de -
oxihalogenación aún tienen que deparar un procedimiento
5 económicamente atractivo para producir haluros de alilo,
los cuales son útiles como intermediarios en la produc-
ción de valiosas diaminas de alquilleno, y particularmen-
te, de la hexametilendiamina, que es un intermediario -
del nylon. La hexametilendiamina puede prepararse a par
10 tir del haluro de alilo por la dimerización de la misma
o por la condensación con propileno, para producir el --
1,5-hexadieno; por la hidrobromuración "anormal", para -
preparar el 1,6-dibromohexano, y por la amonólisis del -
derivado dibromo, para producir la hexametilendiamina -
15 conveniente.

En consecuencia, un objetivo del presente in--
vento consiste en proporcionar un procedimiento para la
oxihalogenación de hidrocarburos alifáticos, mediante el
cual se obtienen buenos rendimientos de los productos de
20 haluro olefínico que se desean, sin la formación excesi-
va e inconveniente de reacciones secundarias.

Un objetivo más del presente invento estriba -
en suministrar un procedimiento de oxihalogenación, por
el cual pueden obtenerse hidrocarburos halogenados e in-
25 saturados, en una sola etapa, con una selectividad y un
pronóstico seguros sin las dificultades con que se ha --
tropezado hasta ahora.

Otro objetivo del presente invento reside en -
deparar un procedimiento de oxihalogenación, por el cual
30 se obtienen buenas conversiones de los hidrocarburos ali



fáticos en haluros olefínicos selectivos, con un éxito --
predecible, mientras se opera a temperaturas elevadas.

Estos y otros objetivos del presente invento se
realizan proporcionando un procedimiento de oxihalogena-
5 ción para producir haluros olefínicos, el cual consiste -
en: introducir una mezcla de reacción que comprende un hi-
drocarburo alifático insaturado que tiene, cuando menos,
dos átomos de carbono, como el propileno, un haluro de hi-
drógeno y un gas que contiene oxígeno, en una zona de ---
reacción que se mantiene a una temperatura comprendida, -
10 aproximadamente, entre 482° y 593° C., en presencia de un
catalizador de haluro férrico; acelerar dicha reacción, -
en las condiciones aludidas, por un período de tiempo su-
ficiente para producir haluros esencialmente olefínicos;
y recuperar los haluros que se han producido.

15 Ahora se ha descubierto que los haluros olefi-
nicos pueden obtenerse directamente de hidrocarburos ali-
fáticos insaturados que tienen, cuando menos, dos carbo-
nos, por medio de una reacción de oxihalogenación que se
20 desarrolla en ciertas condiciones novedosas, como se des-
cribirá en lo sucesivo. El procedimiento es aplicable, en
particular, a la producción de haluros olefínicos termina-
les (es decir, haluros olefínicos que tienen la doble li-
gadura adyacente a un átomo de carbono extremo); la des-
25 cripción específica y los ejemplos que aparecen más ade-
lante se destinan, primordialmente, a esa caracterización.
Empero, el procedimiento se considera ampliamente aplica-
ble a la producción del haluro de olefina, en general.

Los hidrocarburos que se emplean como materia-
30 les de partida en el procedimiento incluyen a los hidro-

carburos alifáticos saturados que tienen, cuando menos, dos átomos de carbono. En particular se prefiere a los hidrocarburos que incluyen a los de la serie del alqueno de cadena recta y de cadena ramificada, que tienen, aproximadamente, de dos a doce carbonos, como el propileno, el butileno, el amileno, el hexileno, etc., siendo el propileno el reactivo preferido. Debe observarse, naturalmente, que pueden ocurrir sustituyentes que no sean carbono e hidrógeno, mientras sean, esencialmente, no reactivos, y no afecten en forma nociva a la reacción de que se trata, en las condiciones que se utilizan.

Con fines ilustrativos, el procedimiento del presente invento se ilustra, específicamente, con relación al propileno como el hidrocarburo material de partida. ya que los haluros de alilo que se forman a partir de él son especialmente útiles en la formación de la hexametilenodiamina. Sin embargo, debe entenderse que otros hidrocarburos del tipo que se describe pueden emplearse de modo semejante.

Esta alimentación de olefina reacciona con un haluro de hidrógeno y con un gas que contiene oxígeno, en un reactor que se mantiene a una temperatura que varía, aproximadamente, de 482° C a 593° C., en presencia de un catalizador de haluro férrico (por ejemplo, el FeCl_3), por lo cual se forma selectivamente el haluro alílico.

Los reactivos se emplean en las siguientes proporciones: un mol de olefina y un mol de haluro de hidrógeno por alrededor de medio mol de oxígeno. Así pues, los reactivos pueden emplearse en proporciones estequiométricas, o bien, sus cantidades pueden variar, lo que



depende, por supuesto, de los reactivos que haya en particular y de las condiciones de la reacción.

El reactivo haluro de hidrógeno puede ser cualquiera de los haluros de hidrógeno que incluyen a los siguientes: cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno, yoduro de hidrógeno o fluoruro de hidrógeno. El haluro de hidrógeno se introduce como un gas anhidro. El cloruro de hidrógeno es el reactivo preferido para el procedimiento.

El reactivo oxígeno puede encontrarse como oxígeno libre o como oxígeno elemental, o en mezcla con diluyentes inertes, como el nitrógeno. Una forma particularmente adecuada del reactivo oxígeno consiste en una corriente de aire, ya que se obtiene con facilidad y es barata.

Un aspecto crítico de la etapa inicial del no vedoso procedimiento de este invento estriba en el catalizador que se emplee. Se ha descubierto que un sistema catalizador que incorpore a un haluro férrico (por ejemplo, el cloruro, el bromuro, etc.), sobre una base o portador adecuado, resulta selectivo en la reacción de oxihalogenación y tiende a la producción del haluro alílico que se desea. De preferencia, el catalizador se prepara impregnando un material inerte, que tenga un área superficial considerable, con una solución del cloruro férrico. Pueden emplearse diversos portadores bien conocidos, como el alundón, el gel de sílice, el kieselguhr, la piedra pómez, etc. Un catalizador preferido es el cloruro férrico depositado sobre una base apropiada. Se incluye también dentro del alcance del invento, y representa una



caracterización específica del mismo, el hecho de emplear
hierro en sí mismo u otras sales férricas, por ejemplo,
el sulfato férrico, como catalizadores en el procedimien
to. Cuando se aplica esta técnica, el hierro o las sales
5 férricas se convierten in situ en cloruro férrico, por -
la acción del cloro que se encuentra presente.

Otro aspecto crítico del procedimiento reside
en la temperatura que se emplea en la reacción. Es esen
cial que la temperatura que se aplique en el reactor se
10 mantenga superior a 482° C., por la naturaleza selectiva
del procedimiento por lograrse. Una escala preferida de
temperatura es la que oscila, aproximadamente, de 482°C.
a 593° C.; siendo una escala especialmente preferida la
que varía, aproximadamente, de 538° C. a 566° C. Las --
15 temperaturas inferiores a las que se especifican redun
dan en la formación predominante de los hidrocarburos -
clorados, en tanto que las temperaturas superiores dan
como resultado una pirólisis extrema, para producir pro
ductos cíclicos.

20 La presión que se emplee en la reacción puede
mantenerse en la presión atmosférica o en una próxima a
ésta, o aplicar hasta 31 atmósferas, lo cual depende, -
desde luego, de los reactivos y de otras condiciones --
reactivas. Lo anterior representa una atractiva caracte
25 rística comercial del procedimiento, pues sirve para --
disminuir las dimensiones del equipo y para rebajar los
costos de operación.

Al funcionar el procedimiento, el catalizador
de cloruro férrico se introduce a un reactor, y la tem
30 peratura se eleva a la que se especifica, a saber, alre



dedor de 538° C. Posteriormente, la olefina, el gas haluro de hidrógeno y el oxígeno se introducen en el reactor y se llevan sobre el catalizador, a una temperatura comprendida entre 482° y 593° C. Los reactivos se mantienen

5 a la escala especificada de temperatura por un periodo suficiente para que la reacción se consume y, por lo tanto, los periodos de contacto varían. No obstante, se ha descubierto que un tiempo de permanencia comprendido entre 0,1 y 50 segundos representa un tiempo adecuado de contacto,

10 siendo un periodo especialmente preferido el que varía, - aproximadamente, de 0,1 a 20 segundos.

La reacción de oxihalogenación, que utiliza - al catalizador de haluro férrico, puede llevarse a cabo por medio de una capa fluidizada, un reactor de capa mó-

15 vil, un reactor de capa fija, o un reactor de tubo vacío, según convenga. Un reactor particularmente adecuado es el que emplea las técnicas de capa fluidizada, ya que el catalizador de haluro férrico es volátil a las temperaturas de reacción del procedimiento. En este aparato, los gases

20 de alimentación pasan por una capa fluidizada del catalizador. En el curso de la reacción, el haluro férrico (por ejemplo, el $FeCl_3$) es retirado de la capa y sale con los gases efluentes. Después de salir del reactor, los gases

25 pasan primero por un condensador parcial, en donde una solución acuosa del catalizador se recupera, y, subsiguientemente, se rocía sobre las partículas calientes de la base. El agua se evapora dejando una preponderancia del catalizador sobre la base.

También puede emplearse un reactor de capa mó-

30 vil, en el cual las partículas de haluro férrico circulan



continuamente, utilizando un principio de elevador por -
aire-. En la parte superior del elevador, el aire de ele-
vación se ha separado de las partículas de la base, el -
haluro férrico acuoso de reciclaje se rocía sobre la base.

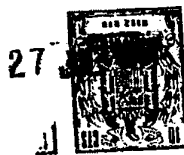
5 Este método no sólo sirve para mantener la cantidad co--
rrecta de cloruro férrico en el reactor, sino que también
puede usarse como un método efectivo para controlar la -
temperatura con sólo regular la cantidad del agua de re-
ciclo.

10 Los componentes pueden premezclarse antes de --
que se incorporen a la zona de reacción, o pueden agregar
se por separado. Sin embargo, para lograr una mezcla ín-
tima total de los componentes por lo general conviene --
premezclar antes de la introducción en la zona de reac--
15 ción. También conviene, en la mayoría de los casos, pre-
calentar a los componentes, ya sea por separado o en mez-
cla, a una temperatura inferior a la temperatura de opera-
ción, antes de ser incorporados a la zona de reacción.

Los productos que salen del reactor incluyen --
20 una proporción mayor de haluro alílico y cantidades meno-
res de hidrocarburos olefínicos, hidrocarburos saturados,
hidrocarburos halogenados y haluro de hidrógeno. Los pro-
ductos de haluro alílico y los productos secundarios pue-
den recuperarse por cualquier medio adecuado, como, por -
25 ejemplo, la destilación fraccionaria, la extracción, etc.

Cualesquier hidrocarburos olefínicos recupera--
dos pueden volver al ciclo, al material de la alimentación
después de ser separados del haluro de hidrógeno.

Los siguientes ejemplos ilustran los resultados
30 que se han obtenido cuando se procede de acuerdo con el -



método que se describe con anterioridad.

EJEMPLO I

El reactor empleado en este experimento comprendía un tubo Vycor, de 19 mm de diámetro interior y de 1030 mm. de largo, con una cavidad para termómetro -
5 que baja por el centro y que tiene 6 mm. de diámetro exterior. El volumen vacío del reactor se llenó con un catalizador consistente en cloruro férrico impregnado en alundón. El reactor se insertó en un bloque cilíndrico
10 de bronce y aluminio, montado en el interior de un calentador eléctrico.

El catalizador introducido en el reactor se preparó saturando alundón con una solución acuosa de cloruro férrico (9,1 por ciento por peso de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),
15 evacuando el exceso de líquido y secando el alundón impregnado en un horno, a 204°C .

El propileno, a razón de 0,75 gm. por minuto; el cloruro de hidrógeno, a razón de 0,60 gm. por minuto y el oxígeno, a razón de 0,11 gm. por minuto, se hicieron
20 pasar entonces por unos rotámetros, hasta el cabezal del reactor, en donde se mezclaron y, en seguida, al interior del reactor propiamente dicho. La temperatura del bloque de bronce y aluminio se mantuvo a 541°C ., y la temperatura máxima de la capa catalizadora fue de 557°C ., a una
25 profundidad de capa de 38,10 cm.

Se recogieron muestras del gas efluente y se analizaron por medio de la cromatografía gaseosa. Se encontró que alrededor del 13 por ciento del propileno se convirtió en los productos. Del propileno que se convir-



tió, el 57 por ciento se destinó a formar cloruro de ali-
lo y el 13,3 por ciento se destinó a formar 1,5-hexadie-
no. Del cloro que se convirtió, alrededor del 90 por ---
ciento se destinó a formar cloruro de alilo. El material
5 de partida, propileno, que se recuperó fue vuelto al ci-
clo, al material de alimentación.

EJEMPLO II

Este ejemplo es igual al Ejemplo I, salvo que
fue el sulfato férrico el que se empleó como cataliza--
10 dor, en lugar del cloruro férrico. El catalizador se pre-
paró como en el Ejemplo I. Cuando el catalizador se co-
locó en el reactor, el sulfato férrico se convirtió, in
situ, en el cloruro. Las condiciones del proceso y los
reactivos fueron iguales a los del ejemplo previo, así
15 como el reactor. En este ejemplo, la temperatura del con-
junto fue de 543° C., y la temperatura máxima de la capa
catalizadora fue de 577° C., a una profundidad de capa -
de 40,64 cm.

El análisis del efluente del reactor produjo -
20 los siguientes resultados. Aproximadamente el 16,5% del
propileno se convirtió en productos. Del material de par-
tida convertido, el 61% se destinó a formar cloruro de -
alilo y el 11,1% se destinó a formar 1,5-hexadieno. Del
HCl convertido, el 50% se destinó a formar cloruro de --
25 alilo.

Por el método del presente invento es posible
ahora oxihalogenar hidrocarburos alifáticos para formar,
selectivamente, haluros olefínicos en una cantidad predo-
minante, Así pues, se presenta ahora un procedimiento co



mercialmente atractivo para la producción de haluros olefínicos, los cuales son intermediarios comercialmente valiosos para obtener diversos productos, por ejemplo, como intermediarios del nylon.

5 La anterior descripción del invento sólo ha incluido determinadas características ilustrativas y, por lo tanto, no debe considerarse limitado al invento, salvo por las cláusulas que se anexan.

10 Esta solicitud, que corresponde a las presentadas en los Estados Unidos de América, con fecha 26 de octubre de 1965, bajo el número 505.239 y con fecha 26 de octubre de 1965, bajo el número 505.246, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre -- Propiedad Industrial.

15

N O T A

Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1º. - Un procedimiento para la producción selectiva de haluros olefínicos, el cual consiste en: introducir una mezcla de reacción que contiene un hidrocarburo alifático que tiene, cuando menos, dos átomos de carbono, un haluro de hidrógeno y un gas que contiene oxígeno, en
25 una zona de reacción que se mantiene a una temperatura -- comprendida, aproximadamente, entre 482º y 593º C., y en presencia de un catalizador de cloruro férrico: acelerar



dicha reacción en las condiciones aludidas, por un período de tiempo suficiente para obtener haluros esencialmente olefínicos; y recuperar los haluros que se producen.

2º. - Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 1, en el cual la temperatura mantiene, aproximadamente, entre 538º y 566º C.

3º. - Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 1, en el cual el catalizador que se emplea es un catalizador de cloruro férrico sostenido -- sobre un portador.

4º. - Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 1, en el cual la reacción se desarrolla por un tiempo de permanencia de 0,1 a 50 segundos.

5º. - Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 1, en el cual el haluro de hidrógeno que se emplea es cloruro de hidrógeno anhidro.

6º. - Un procedimiento para la producción selectiva de haluros olefínicos, específicamente haluros de alilo, que consiste en: introducir una mezcla de reacción que consta de propileno, de un haluro de hidrógeno y de un gas que contiene oxígeno, en una zona de reacción que se mantiene a una temperatura aproximada de 482º a 593º C, y en presencia de un catalizador de cloruro férrico; acelerar dicha reacción en las condiciones aludidas, por un periodo de tiempo suficiente para obtener haluros terminales esencialmente olefínicos; y recuperar los haluros de alilo que se producen.

7º. - Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 6, en el cual la temperatura se mantiene, aproximadamente, entre 538º y 566º C.



8º. - Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 6, en el cual el catalizador que se emplea es un catalizador de cloruro férrico sustentado sobre un portador.

5 9º. - Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 6, en el cual la reacción se desarrolla durante un tiempo de permanencia de 0,1 a 50 segundos.

10 10º. - Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 6, en el cual el haluro de hidrógeno que se emplea es cloruro de hidrógeno anhidro.

11º. - Un procedimiento para la producción selectiva de haluros olefinicos.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

20 SEP. 1961

F.A.
Alberto de Ezpeleta
Por el/los