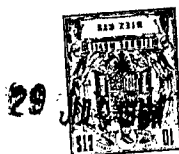


P.- 33.463

EP-66-284  
332724



## Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de EL PASO PRODUCTS COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

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

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE DIOLEFINAS"

29 JUL



Este invento se refiere a la producción de compuestos poliolefinicos y más particularmente, a la producción de diolefinas por una reacción de condensación de los haluros olefinicos.

5

Los compuestos insaturados en general, y los dienos en particular, encuentran una gran aplicación en la técnica anterior como intermediarios para diversas síntesis químicas. Por ejemplo, una utilidad significativa de dichos compuestos es la de que sirven como intermediarios en reacciones de polimerización. Una utilidad particular, en cuanto a las diolefinas, es la de que constituyen un producto intermediario para la producción de diamina, mediante la hidrohlogenación y la amonólisis subsiguiente. Las diaminas resultantes son intermediarios valiosos en la producción de poliamida, que forma la base de la industria del nylon.

10

15

20

25

30

Hasta ahora se han ideado numerosos métodos, según los cuales los compuestos alílicos pueden convertirse en sus derivados poliinsaturados y no conjugados; entre ellos se incluye, por ejemplo, la condensación simple del haluro alílico, en presencia de plata o cobre; este último se proporciona sustentado en una base o en forma de polvo. Asimismo se ha intentado la deshidrohlogenación del correspondiente derivado sustituido con halógeno. Sin embargo, los métodos anteriores, y otros afines, han demostrado ser insatisfactorios, particularmente para operaciones a gran escala, en virtud de que los rendimientos que se obtienen, en muchos casos, son bajos y los reactivos costosos.

En consecuencia, un objetivo del presente invento

24.6.67



consiste en proporcionar un procedimiento, nuevo y mejora-  
do, para la producción de diolefinas, a partir de haluros  
olefínicos; en el cual la aparición de reacciones parási-  
tas se evita materialmente y, por ende, se obtienen mayo-  
res rendimientos.

5

Un objetivo más del invento estriba en suminis-  
trar una reacción de condensación, para producir diolefi-  
nas terminales a partir de haluros olefínicos; según la  
cual, la reacción se lleva a cabo mediante pirólisis, y se  
10 acelera rápidamente hasta su consumación, reduciendo así  
al mínimo la recuperación indeseable de los materiales  
de partida.

10

Otro objetivo del invento es la provisión de un  
procedimiento de pirólisis, para la condensación de un ha-  
luro olefínico, por ejemplo un cloruro de alilo, y de una  
15 olefina como el propileno, en ausencia de un catalizador;  
según el cual, la selectividad hacia la producción de dio-  
lefinas terminales, como el 1,5-hexadieno, se logra con  
seguridad y en forma de predecible.

15

En resumen, estos objetivos y ventajas, y otros  
20 más, del invento, se logran proporcionando un procedimien-  
to para la producción selectiva de diolefinas terminales,  
mediante la condensación de un haluro olefínico terminal  
con una olefina; el cual consiste en: introducir dicho ha-  
lufo olefínico y la mencionada olefina en una zona de reac-  
25 ción que se mantiene a una temperatura comprendida, apro-  
ximadamente, entre 454°C y 593°C., para producir diolefinas  
selectivamente; y recuperar las diolefinas que se produce.

20

25

De acuerdo con le presente invento, y conforme  
30 a la máxima realización de las mejoras del mismo, se requie

30



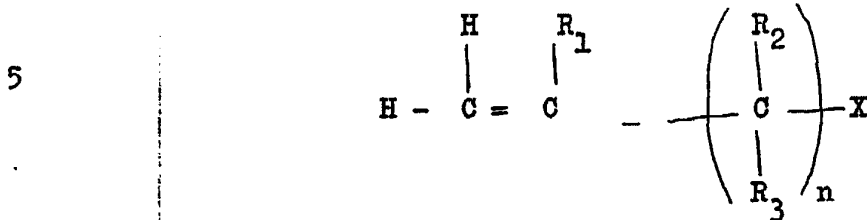
re que la conversión del haluro alílico, preferiblemente en una alpha, omega-diolefina, se efectúa por medio de una técnica de pirólisis. Según esta etapa del procedimiento, el haluro alílico, por ejemplo el cloruro de alilo, se calienta a una temperatura superior a la de 482°C., aproximadamente, por un breve período de tiempo, en presencia de un exceso de un compuesto orgánico que contiene un átomo de hidrógeno sustituible, por lo cual la reacción formadora de diolefina prosigue hasta su consumación esencial. Posteriormente, el conveniente derivado de diolefina puede recuperarse con facilidad de la mezcla resultante. Los compuestos que contiene hidrógeno sustituible, adecuados para usarse en la presente, para reaccionar con el haluro alílico son, en general, compuestos orgánicos que tienen, cuando menos, un átomo de hidrógeno sustituible, y que son estables en presencia del haluro de hidrógeno que se desprende a las elevadas temperaturas de reacción que se emplean. Como ejemplos particulares de dichos compuestos pueden mencionarse a los de la serie de la olefina como el propileno, el 1-buteno, el 1-penteno, el 1-hexeno, etc.

El procedimiento del invento emplea, como materiales de partida, haluros de hidrocarburo que tienen, cuando menos, una doble ligadura olefínica en la cadena del hidrocarburo. De preferencia, la doble ligadura está situada en una posición terminal o final de la cadena, es decir, la doble ligadura está situada contigua a un átomo de carbono terminal.

Una clase de haluros olefínicos que se prefiere en particular, y que se considera adecuada como materiales



de partida para el procedimiento de este invento es la que  
corresponde a la siguiente fórmula:



10 en la cual:  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  son miembros del grupo que consta de hidrógeno, alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo, etc.; X es un átomo de halógeno, y n es un número entero.

15 El sustituyente halógeno puede incluir a cualquiera de los halógenos, y entre ellos al cloro, al bromo, al yodo o al flúor, aunque el cloro es el que se prefiere.

Una clase particularmente preferida de materiales de partida la constituyen los haluros de alilo, que tienen la siguiente fórmula estructural:



en la cual: X es un átomo de halógeno.

25 Entre los materiales de partida, haluros olefínicos, que se incluyen en las fórmulas anteriores, figuran compuestos como los siguientes: cloruro de alilo, bromuro de alilo, 1-cloro-3-buteno, 1-bromo-3buteno, etc. El reactivo que más se prefiere es el cloruro de alilo, y el procedimiento se ejemplificará empleando este reactivo.

30 Las proporciones relativas de los componentes respectivos deben ser de tal índole que produzcan una mezcla que incluya al compuesto orgánico que contiene al átomo



de hidrógeno sustituible, en un exceso del haluro y, de preferencia, en un exceso molar de 3 a 1, cuando menos. Por ejemplo, se logran resultados óptimos cuando se emplea el compuesto orgánico que contiene hidrógeno y el haluro alílico en proporciones molares que varían, aproximadamente, de 12:1 a 1:1 y, más preferiblemente, de 10:1 a 2:1. En general, las proporciones más grandes del compuesto orgánico que contiene al hidrógeno sustituible producen rendimientos más grandes del producto que se desea.

La temperatura que se emplee para la reacción de pirólisis debe variar, en general de 454°C. a 593°C., aproximadamente. La temperatura particular que se utilice en cada caso dependerá, entre otros factores, de la naturaleza de los materiales de partida, del período de permanencia, etc. Tratándose del cloruro de alilo y del propileno, las temperaturas preferidas oscilan, por lo general, de 482°C. a 566°C., aproximadamente y, más preferiblemente, de 538°C. a 566°C., aproximadamente.

Asimismo, la presión que se aplique en la zona de reacción puede variar en una amplia escala, es decir, desde la sub-atmosférica hasta la super-atmosférica, según convenga. Sin embargo, la presión más efectiva que, según se ha descubierto, conviene a la operación del procedimiento, con respecto al reciclo de los materiales de partida que no han reaccionado, es la de 3.5 a 21 atmósferas, aproximadamente.

El período de permanencia que se requiere para la consumación esencial de la reacción depende, entre otros factores, del grado conveniente de conversión del haluro insaturado, el cual, a su vez, depende de la tempe-

29 JUL



5 ratura y de la naturaleza del haluro. En cuanto a los haluros alifáticos, como el cloruro de alilo, se ha descubierto que la conversión conveniente por pase puede obtenerse en períodos que varían de 0,1 a 50 segundos y, de preferencia, de 0,1 a 20 segundos, a temperaturas comprendidas, aproximadamente, entre 482° y 593°C. En general, la utilización de temperaturas mayores redunda en la disminución de los tiempos de permanencia.

10 Los componentes pueden premezclarse antes de penetrar en la zona de la pirólisis, o pueden agregarse por separado. Sin embargo, en general, y para logara un mezclado completo, es preferible premezclas los componen-  
15 tes. Asimismo, resulta conveniente, por lo general, precalentar a los componentes por separado, o en mezcla, a una temperatura inferior a la temperatura de operación, antes de su entrada en la zona de la reacción.

20 Después de concluir la reacción, la mezcla retirada de la zona de la reacción se enfría, se condensa y se limpia, o se trata de otro modo, para retirar el haluro de hidrógeno que se ha formado en la reacción. En seguida, las diolefinas pueden recuperarse por cualquier medio conveniente, por ejemplo, por destilación fraccionaria, extracción, etc. Cualquier haluro alílico o compuestos orgánicos que contengan hidrógeno sustituible, y que sean  
25 recuperados, pueden recuperarse también de manera conveniente por medio de métodos convencionales y/o reciclarse a la reacción.

30 Los siguientes ejemplos ilustran, en forma tabular, los resultados que se obtienen cuando se procede conforme al método antes descrito. El reactor de la piróli-



5 sis consistió en un tubo de acero inoxidable, insertado en un calentador eléctrico que tenía un diámetro interior de 2,5<sup>4</sup> cm, y que tenía una cavidad de termómetro, de un diámetro exterior de 6,350 mm, insertada por el centro del mismo. El tubo tenía una longitud de 1,09 m.

10 El procedimiento empleado para llevar a cabo esta caracterización preferida de la reacción es el siguiente: el cloruro de alilo se bombeó y el propileno pasó por un rotámetro, y los reactivos se mezclaron en el cabezal del reactor, para penetrar en el tubo de la reacción. Los gases sueltos que se desprendieron fueron dirigidos a través de una serie de colectores de acetona y hielo seco, que se mantuvieron a una temperatura de alrededor de -78°C. Cualquier gas que no se condensó a esta temperatura pasó 15 por un verificador de contador mojado, para obtener su volumen. Unas muestras de los gases sueltos se analizaron cromatográficamente, y el contenido de los colectores fríos se combinó y analizó.

20 Los resultados que se obtuvieron se detallan en la Tabla I, que aparece en seguida:

29 JUN



TABLA I

Condensación del Cloruro de Alilo con Propileno

	Ej. No.	Propileno gms/min.	Cloruro de alilo gms./min.	Presión del Reactor Atmosferas	Temperatura Máxima, °C.
5	1	9,6	2,9	3,84	551
	2	9,6	2,9	4,52	547,8
	3	9,6	2,9	4,2	547,2
10	4	4,8	2,8	6,3	493
	5	4,6	2,9	5,2	491,5
	6	4,6	2,8	5,2	507
	7	9,6	2,9	5,2	550,5
	8	9,6	2,9	6,3	536,2
15	9	9,6	2,8	5,2	533,8
	10	4,8	1,4	5,2	535
	11	9,6	2,8	3,84	549

TABLA I (Cont.)

20

Condensación del cloruro de alilo con Propileno

	Ej. No.	Conversión del Cloruro de Ali lo. %	Selectividad del Cloruro de Alilo para el 1,5-Hexadieno %	Selectividad del Cloruro de Alilo para el 1,5-Hexadieno%
25	1	4,5	50	73
	2	8,1	51	66
	3	6,8	49	63
	4	6,5	50	51
	5	3,7	50	64
30	6	7,6	49	58



	7	14,9	46	43
	8	10,0	53	56
	9	7,2	46	50
	10	32,0	44	39
5	11	7,8	46	46

Selectividad basada en el equilibrio del material para determinar la desaparición del cloruro de alilo.

10 Selectividad basada en la recuperación del HCl, para determinar la desaparición del cloruro de alilo.

Aunque la anterior descripción expone con cierto detalle determinadas caracterizaciones preferidas del presente invento, y algunas de sus variaciones, debe entenderse que dicha descripción se ofrece únicamente con fines de ilustración y de clarificación del invento, y que el invento no debe considerarse como limitado por ninguno de los detalles de operación antes mencionados, sino que sólo se limita a los términos de las cláusulas que se anexan.

20 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América con fecha 7 de Junio de 1966 bajo el número 555.671 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

N O T A

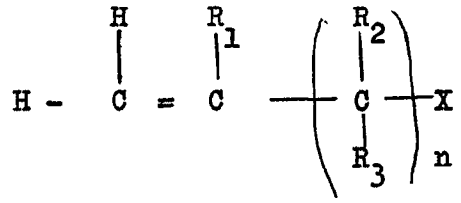
30 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años son los



siguientes:

1.- Un procedimiento para la producción de diolefinas, mediante la condensación selectiva de haluros olefínicos con compuestos orgánicos que tienen un átomo de hidrógeno reactivo; el cual consiste en: introducir dicho haluro olefínico y el mencionado compuesto orgánico en una zona de reacción, la cual se mantiene a una temperatura comprendida, aproximadamente, entre 482°C. y 593°C., a una presión que varía, aproximadamente, entre 3,5 y 21 atmósferas; acelerar dicha reacción hasta su consumación y recuperar las diolefinas que se producen.

2.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 1, en el cual el haluro olefínico se selecciona del grupo que consta de aquellos que tienen la siguiente fórmula:



en la cual: R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> se seleccionan del grupo que consta de hidrógeno, radicales de alquilo, radicales de arilo, radicales de alcarilo y radicales de aralquilo; X es un átomo de halógeno; y n es un número entero.

3.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 1, en el cual el haluro olefínico es un haluro de alilo.

4.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 3, en el cual el compuesto orgánico que



tiene un átomo de hidrógeno reactivo es una olefina.

5.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 4, en el cual la temperatura se mantiene entre 538<sup>o</sup> y 566<sup>o</sup>C., aproximadamente.

5 6.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 5, en el cual la presión se mantiene entre 3,5 y 21 atmósferas, aproximadamente.

10 7.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 6, en el cual los componentes se mezclan antes de penetrar en la zona de la reacción.

8.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 3, en el cual el reactivo haluro de alilo es el cloruro de alilo.

15 9.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 4, en el cual la olefina es propileno.

10.- Un procedimiento para la producción de diolefinas.

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

Esta Memoria consta de doce hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

29 JUL 1967

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Dir. P. A.