



336253

336253

C07C 00/00

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (Main) (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACION DE CATALIZADORES DE SOPORTE QUE CON TIENEN TELURO".

Memoria descriptiva

5 Se ha propuesto ya producir cloruro de alilo o sus productos mono-
metilados haciendo pasar oxígeno con mezclas de olefinas con 3 o 4 áto-
mos de carbono e hidruro de cloro y/o monocloroparafinas con 3 o 4 áto-
mos de carbono sobre catalizadores que contienen teluro elemental y/o
10 compuestos de teluro (Patente belga 665.520). Se propuso, además, mejo-
rar la eficacia del catalizador mediante adiciones de compuestos alcal-
linos, especialmente compuestos de potasio, rubidio y cesio, o de com-
puestos básicos de nitrógeno, especialmente amoníaco y aminas o sus sa-
les (Patente belga 682.780) o de compuestos de vanadio (solicitud de
Patente alemana F 50 099 IVb/12 o)). Para ello, se emplean prevalentemente catalizadores de soporte en los cuales las materias iniciales son

336253



1307

15 transformadas entre 100° y 350° C. Sin embargo, a estas temperaturas, los compuestos de telurio, especialmente en presencia de hidruro de cloro, son ya notablemente volátiles, por lo cual los catalizadores se empobrecen en telurio y pierden así eficacia.

20 Por consiguiente, se propuso ya, además, producir cloruro de alilo y cloruro de alilo metilado por transformación de las materias primas gaseosas sobre catalizadores que se encuentran en movimiento continuo o discontinuo, pudiéndose verificar el movimiento del catalizador siguiendo la corriente o en contracorriente con respecto al gas que pasa. (Solicitud de Patente alemana F 46 702 IVb/12 o).

25 Sin embargo, en muchos casos la eficacia del catalizador decae después de algún tiempo, de modo que los rendimientos por volumen y tiempo que pueden obtenerse van bajando. En la mayoría de los casos, disminuyen tanto el peso aparente del catalizador como su contenido de carbono.

30 Ahora bien, el objeto de la invención está constituido por un procedimiento para la regeneración de catalizadores de soporte empleados para la obtención de cloruro de alilo eventualmente metilado por la acción de oxígeno sobre mezclas de olefinas con 3 o 4 átomos de carbono e hidruro de cloro y/o sobre monocloroparafinas con 3 o 4 átomos de carbono, que contienen telurio y/o compuestos de telurio, así como eventualmente compuestos de metales alcalinos y/o compuestos de vanadio y/o compuestos básicos de nitrógeno, o sus sales, caracterizado por tratarse los catalizadores a 35 temperaturas comprendidas entre 100 y 500° C. con oxígeno y, a continuación, a temperaturas comprendidas entre 0° y 300° C., con amoníaco y/o aminas gaseosas y/o sus sales, o a temperaturas comprendidas entre 50° y 400° C. con mezclas de gases que contienen los óxidos y/o los ácidos oxigenados del nitrógeno.

40 En el caso de la regeneración de los catalizadores con oxígeno y a continuación con amoníaco y/o aminas, se procede convenientemente haciendo pasar sobre el catalizador de soporte durante la primera fase de regeneración, que trabaja con oxígeno, primero oxígeno en un primer escalón a 100° - 250° C., hasta que el catalizador se encuentra libre de compuestos que contienen cloro. Luego, en un segundo escalón, se eleva la temperatura primero a 300° - 400° C. y por fin a 450° - 500° C., hasta que el 45 catalizador está libre de carbono y/o de compuestos de carbono. El control

336253



1967

de la total eliminación de los compuestos clorados en el primer escalón y el de la parcial o total eliminación del carbono y/o de los compuestos de carbono en el segundo escalón puede verificarse por análisis del catalizador o por análisis de los gases residuales de regeneración que salen del reactor. En este último caso, se hacen pasar los gases residuales, por ejemplo, por adecuadas soluciones de lavado, habiéndose obtenido buenos resultados, por ejemplo, del paso de los gases residuales de regeneración por soluciones de hidróxido de bario, comprobando después del primer escalón la cantidad de iones de cloro y, después del segundo escalón, la cantidad de carbonato de bario. En esta primera fase de regeneración, se puede emplear oxígeno puro o mezclas gaseosas que contienen oxígeno, por ejemplo aire. El empleo de mezclas gaseosas con contenidos de oxígeno de más del 90% del volumen es, sin embargo, de preferir para ello. En el segundo escalón, es conveniente elegir la cantidad del oxígeno empleado de modo que sea consumido prácticamente por completo durante la regeneración. Por lo tanto, es ventajoso examinar de manera continua o a cortos intervalos el contenido de oxígeno del gas residual de regeneración, regulando de acuerdo con el mismo el gas empleado. Además, es conveniente emplear cada 1 l. de catalizador por hora menos de 60 Nl de oxígeno, y preferiblemente entre 2 y 20 Nl de oxígeno. Estos datos corresponden a tiempos de permanencia de más de 1 minuto, y respectivamente a tiempos de permanencia comprendidos entre 3 y 30 minutos.

En la segunda fase de regeneración que trabaja con amoníaco y respectivamente con aminas, el catalizador es tratado convenientemente, a temperatura normal, con un gas que, además de amoníaco y/o aminas y/o sus sales, contiene también aire o nitrógeno. En ello, no es importante respetar determinados tiempos de permanencia. La fase de regeneración ha concluido en cuanto el gas residual de regeneración revela la misma concentración de amoníaco y/o amina que el gas empleado. Se puede conducir el amoníaco y/o las aminas en circuito y trabajar a temperaturas comprendidas entre 0° y 300° C., y convenientemente a presiones entre 0,2 y 20 atmósferas.

En principio, además del amoníaco, son adecuadas todas las aminas siempre que, a las temperaturas empleadas, se encuentren en estado gaseoso. Cítense a título de ejemplo:

336253



M. 1967

- a) Mono-, di-, trialquilaminas con grupos alquilo iguales o distintos, conteniendo ventajosamente los grupos alquilo cada vez de 1 a 6 átomos de C.
- 85 b) Monoarilaminas, como anilina, toluidina, así como mono- y di-alquilmonoaril-aminas, conteniendo ventajosamente los grupos alquilo, cada vez, de 1 a 3 átomos de C.
- 90 c) Aminas cíclicas, especialmente aquellas en las cuales un átomo de nitrógeno forma, juntamente con 4 o 5 átomos de carbono, un anillo de 5 o 6 miembros, como pirrolidina, piperidina, quinolina y sus derivados alquilicos de C y/o de N, conteniendo ventajosamente los grupos alquilo, cada vez, de 1 a 3 átomos de C.
- d) Alquilendiaminas con 2 a 6 átomos de C.
- 95 e) Mono-, di- y trialcanolaminas con 1 a 4 átomos de C cada grupo alcohol. Como sales del amoniaco y/o de las aminas, se prefieren los clorhidratos, aunque en principio son adecuadas también otras sales inorgánicas y orgánicas.

100 El éxito de esta regeneración es ampliamente independiente de la clase de la amina empleada. Sin embargo, la duración de la eficacia del catalizador regenerado es, en general, mayor cuando se emplean aminas de más elevados puntos de ebullición. Naturalmente, pueden emplearse también mezclas de aminas.

105 La presión que hay que emplear en ambas fases de regeneración no es crítica, pudiéndose trabajar perfectamente a presión normal. Sin embargo, el empleo de presiones hasta 20 atmósferas es muchas veces conveniente, especialmente en el segundo escalón de la primera fase de regeneración.

110 A veces, especialmente cuando se emplea oxígeno bajo presión, se puede juntar el primero y el segundo escalón de la primera fase de regeneración. Ello es incluso conveniente cuando no se trabaja con oxígeno en corriente, sino que se alimenta a presión una o varias veces oxígeno y al final, y respectivamente entre las compresiones, se someten a expansión los gases residuales que se han formado. También en la ejecución de la segunda fase de regeneración se puede trabajar de forma estacionaria.

115 En la ejecución del procedimiento de regeneración es esencial tener en cuenta que ni el tratamiento con oxígeno por sí solo ni el tratamiento con amoniaco y/o aminas por sí solo bastan para la regeneración de los

336253



N. 1967

catalizadores que contienen telurio. Ambos tratamientos son, más bien, necesarios en la sucesión indicada, para el éxito.

120 Al elegir la amina empleada como medio de regeneración, carece de importancia el que el catalizador sometido al procedimiento de regeneración contuviese en origen un compuesto de nitrógeno, y eventualmente cuál de ellos.

125 En el caso de la regeneración de catalizadores con mezclas de gases que contienen óxidos y/o ácidos oxigenados del nitrógeno, se procede convenientemente haciendo pasar sobre el catalizador para regenerar una mezcla gaseosa que contiene óxidos de nitrógeno de la composición NO_x , siendo $x = 1; 1,5; 2,0$ o $2,5$, y/o ácidos oxigenados del nitrógeno de la composición HNO_y , siendo $y = 2$ o 3 . El contenido de carbono y el peso específico del catalizador disminuyen entonces, mientras que aumentan los contenidos de compuestos que contienen carbono, y especialmente de monóxido de carbono y de anhídrido carbónico, de la mezcla gaseosa que sale de la cámara de tratamiento. Simultáneamente, los óxidos de nitrógeno y respectivamente los ácidos oxigenados de nitrógeno son reducidos a óxidos de nitrógeno y/o ácidos oxigenados de nitrógeno más pobres en oxígeno.
130 La medida de la reducción de los óxidos de nitrógeno y/o de los ácidos oxigenados de nitrógeno depende, entre otras cosas, de su dosificación y del contenido de sustancias oxidables del catalizador.
135

140 Los óxidos y los ácidos oxigenados de nitrógeno empleados según la invención pueden ser empleados en forma pura, en mezcla recíproca o también con gases inertes a la reacción, por ejemplo nitrógeno, gases nobles o vapor de agua.

145 Es conveniente adicionar las mezclas gaseosas destinadas para la regeneración con oxígeno elemental, por ejemplo en forma de aire. En este caso, los óxidos de nitrógeno y/o los ácidos oxigenados de nitrógeno reducidos total o parcialmente durante la regeneración, es decir más pobres en oxígeno, vuelven a ser oxidados por el oxígeno elemental. La cantidad de óxidos de nitrógeno y/o de los ácidos oxigenados de nitrógeno necesaria para la regeneración del catalizador resulta así menor. Sin embargo, se puede realizar la reoxidación de los óxidos de nitrógeno y/o de los ácidos oxigenados de nitrógeno más pobres en oxígeno formados durante la regeneración también fuera de la cámara de regeneración propiamente dicha, devolviendo a la cámara de regeneración los óxidos de nitrógeno
150



155 y/o ácidos oxigenados de nitrógeno más ricos en oxígeno así obtenidos. También en este procedimiento en circuito gaseoso, los equivalentes de oxidación necesarios para la primera fase de regeneración son suministrados, pues, por oxígeno elemental.

No es necesario respetar determinados tiempos de permanencia.

160 Las temperaturas de regeneración se encuentran comprendidas en el campo entre 50° y 400° C. y preferiblemente entre 100° y 300° C. En general, se trabaja con tiempos de permanencia inferiores a 1 minuto. La presión que hay que emplear puede ser elegida libremente dentro de amplios límites. Se puede trabajar a presión normal, pero muchas veces es conveniente una sobrepresión de hasta 20 atmósferas. También con depresión, puede ejecutarse perfectamente el procedimiento, aunque, preferiblemente, no a menos de 0,1 atmósfera.

170 También esta fase de regeneración de los catalizadores con mezclas de gases que contienen óxidos y/o ácidos oxigenados del nitrógeno puede ir seguida de un tratamiento ulterior con compuestos básicos de nitrógeno y/o sus sales. Este tratamiento ulterior es particularmente ventajoso, aún cuando no absolutamente necesario, en los catalizadores que contienen telurio según la Patente belga 682.780 mencionada anteriormente, los cuales, ya antes de la regeneración, contenían los compuestos básicos de nitrógeno. Por lo demás, el tratamiento ulterior se desarrolla ventajosamente con los mismos compuestos básicos de nitrógeno, es decir con amoníaco y/o aminas, y en las mismas condiciones descritas anteriormente a continuación de la regeneración de los catalizadores con oxígeno.

180 Tanto la regeneración con oxígeno y sucesivo tratamiento ulterior con amoníaco y/o aminas como también la regeneración con compuestos oxigenados del nitrógeno pueden ser ejecutadas con catalizadores en lecho fluidizado como con catalizadores en lecho fijo. La regeneración con catalizadores en lecho fluidizado, cuya movilidad depende del paso de gas, por ejemplo de catalizadores en capa turbulenta, puede ser ejecutada de manera continua con una corriente parcial de catalizador derivada de la cámara de reacción de la reacción principal (obtención del cloruro de alilo eventualmente metilado) y que pasa eventualmente por dos cámaras de reacción siguientes para la regeneración y eventualmente el tratamiento ulterior, y a continuación vuelve nuevamente a la cámara de reacción de la reacción principal.

336253



1967

190 Muchas veces, especialmente en la regeneración de catalizadores en lecho fluidizado, pero ante todo en el caso de catalizadores en capa turbulenta, pueden emplearse en el tratamiento ulterior, en lugar de amoníaco o aminas, también sus sales, y preferiblemente los clorhidratos, mezclando las sales en forma sólida con el catalizador.

195 El procedimiento según la invención es adecuado, en principio, para la regeneración de todos los catalizadores que contienen telurio y que son mencionados en las Patentes (solicitudes de Patente) citadas anteriormente.

200 Cuando se emplea ácido silícico, gel silícico, silicatos, especialmente silicatos de aluminio, carburo de silicio, óxido de aluminio, espinela, feldespatos, tamiz molecular y otros, la clase del material de soporte contenido en el catalizador no es importante. Por el contrario, los catalizadores con materiales de soporte combustibles, como carbón activo, resina de poliestireno y otros polímeros orgánicos, son menos adecuados. Sin embargo, el procedimiento puede ejecutarse también en
205 estos casos si la dosificación del oxígeno, en el segundo escalón de la primera fase de regeneración, es calculada de modo que baste justamente para eliminar el carbono formado en el catalizador en el transcurso de la reacción que había catalizado, y respectivamente los compuestos de carbono así formados.

210 Además de ejecutar la regeneración y eventualmente el tratamiento ulterior con corrientes de gases, se puede también trabajar de manera discontinua alimentando a presión los correspondientes gases o mezclas de gases en el catalizador en adecuados recipientes, en una o varias veces, y dejando dilatarse al final, y respectivamente en momentos intermedios, los gases residuales así formados.

215 Ejemplo 1

220 Partiendo de 200 ml de comprimidos cilíndricos de silicato de aluminio, cada uno de un diámetro y de una altura de 3 mm., se obtuvo, por imbibición con una solución clorhídrica de 4,7 g de IV-óxido de telurio y 5 g de cloruro de amonio, un catalizador sobre el cual, a 220° C. y a presión normal, se hizo pasar una mezcla de gases constituida por 25 NI de propileno, 10 NI de oxígeno y 10 NI de hidruro de cloro por hora, obteniéndose cada hora 7 g de cloruro de alilo. Después de 800 horas

336253



1967

225 de trabajo, el rendimiento del catalizador bajó a 2 g aproximadamente de cloruro de alilo por hora.

230 El catalizador fué lavado en el mismo reactor, primero a 200° C., durante 1 hora, con nitrógeno, y luego analizado (Tabla, análisis 1). A continuación, se hicieron pasar por el reactor a 200° C., cada horas, 2 NI de oxígeno (99,6 en volumen de O₂, 1,6 volumen de N₂ + Ar). Después de 5 horas, se elevó la temperatura a 300° C., y se elevó lentamente en el transcurso de otras 40 horas hasta 450° C. El gas residual de regeneración fué analizado cada 2 horas; en promedio, contenía un 75,6 en volumen de anhídrido carbónico, un 22,3 en volumen de óxido de carbono y un 2,1 en volumen de oxígeno (estando constituido el resto por nitrógeno y argón).
235 A continuación, se volvió a analizar el catalizador (Tabla, análisis 2). Por fin, se hizo pasar por el catalizador en 1 hora, a 20° C., una mezcla gaseosa constituida por 50 NI de nitrógeno y 10 NI de amoníaco.

240 El catalizador regenerado fué empleado para la obtención de cloruro de alilo, de la manera anteriormente descrita, y, después de un tiempo de funcionamiento inicial de 6 horas, reveló el mismo rendimiento de 7 g de cloruro de alilo por hora.

T a b l a

245	Peso aparente g/cm ³	% en peso		
		Te	C	H
Análisis 1 (antes de la regeneración)	1,02	1,8	24,8	1,5
Análisis 2 (después de la ")	0,77	2,4	0,5	0,9

Ejemplo 2

250 El reactor empleado está constituido por un tubo de vidrio dispuesto verticalmente, de una longitud de 130 cm. El diámetro del reactor es, inferiormente, de 4 cm. y, superiormente, de 8 cm. El ensanche del diámetro de 4 a 8 cm. se encuentra a 100 cm. de altura sobre el fondo. El reactor está cerrado inferior y superiormente por una pieza fritada de vidrio. La parte inferior del reactor es calentada eléctricamente a
255 200° C. hasta una altura de 60 cm. sobre la pieza fritada inferior de

336253



REV. 1967

vidrio. La parte superior del reactor, de 70 cm. de longitud, es mantenida, mediante calentamiento por aceite, a una temperatura de 125° C.

260 El reactor es llenado con 450 g de dióxido de silicio de una densidad aparente de 0,55 g/cm³, 30 g de polvo de metal telurio y 30 g de cloruro amónico pulverizado. Los tres elementos del catalizador tienen un diámetro de gránulos de 0,003 hasta 0,004 cm. y son mezclados íntimamente antes de la carga. La mezcla llena el reactor, en estado de reposo, hasta una altura de 70 cm. Al hacerse pasar a continuación una mezcla de gas de propileno, de oxígeno y de hidruro de cloro a presión normal, el catalizador ejecuta un movimiento turbulento análogo al de un líquido que hierve. Zonas del catalizador que suben se alternan rápidamente -en el tiempo y en el espacio- con zonas que bajan. La altura del nivel del catalizador durante el trabajo, es según el paso del gas, de 70 a 95 cm.

270 Con un empleo horario de 75 NI de propileno y 30 NI tanto de oxígeno como de hidruro de cloro, la altura del nivel del catalizador es de 80 a 90 cm. La mezcla de gas que sale del reactor es enfriada, obteniéndose un condensado que contiene, por hora, aproximadamente 50 g de cloruro de alilo.

275 Después de 400 horas, el rendimiento empieza a bajar y a las 600 horas no es ya sino de aproximadamente 30 g de cloruro de alilo por hora. Después de interrumpir la corriente de gas, se lava el reactor durante corto tiempo con nitrógeno. El catalizador pesa ahora 572 g y contiene 12,6% en peso de carbono.

280 Para la regeneración según la invención, se hace pasar sobre el catalizador en el mismo reactor a presión normal -así como a una temperatura de 225° C. en la parte inferior del reactor y de 125° C. en la parte superior del reactor- una mezcla de 8 NI/h de NO y de 72 NI/h de aire. Después de algún tiempo, se produce un cambio de color del polvo, antes negro, que se pone de color naranja pasando por rojo-violeta. A las 18 horas, el catalizador es casi incoloro y ha perdido un 14% = 80 g de su peso inicial de 572 g. El análisis de carbono revela ahora un valor alrededor del 0,4% en peso de C. Entonces, se trata el catalizador a 20° C. con una mezcla de 50 NI/h de N₂ y 10 NI/h NH₃ y, a continuación, se emplea nuevamente para la obtención de cloruro de alilo, como se ha

285

290



N. 1367

336253

descrito anteriormente. Después de un corto tiempo inicial, produce el mismo rendimiento de aproximadamente 50 g de cloruro de alilo/h.

Ejemplo 3

295 Otro catalizador, obtenido en el mismo dispositivo y en las mismas condiciones descritas para el ejemplo 2, y que había sido empleado para la obtención de cloruro de alilo, contiene después de 750 horas 17,4% en peso de carbono y pesa 598 g.

300 Para la regeneración, se hace pasar sobre el catalizador en el mismo reactor y a presión normal -así como a una temperatura de 240° C. en la parte inferior del reactor y de 135° C. en la parte superior del reactor- una mezcla constituida por 50 NL/h de aire y de vapor recalentado a cerca de 150° C. de 150° g/h de ácido nítrico (acuoso concentrado). Se enfría la mezcla gaseosa que sale del reactor, obteniéndose un condensado constituido esencialmente por ácido nítrico. Se vuelve a evaporar el condensado y se vuelve a conducir juntamente con el aire al catalizador en polvo. Después de algún tiempo, se produce un cambio de color hacia el rojo-naranja del polvo de catalizador, inicialmente negro. A las 24 horas, el catalizador es casi incoloro y ha perdido 106 g = 17,7% de su peso inicial de 598 g. El análisis del carbono revela ahora un valor de 0,5% de C. Se trata luego el catalizador a 20° C. con una mezcla de 305 50 NL/h de N₂ y 10 NL/h de trietilamina y se vuelve a emplear para la obtención de cloruro de alilo (véase anteriormente). Después de un corto tiempo inicial, vuelve a su antiguo rendimiento de 50 g de cloruro de alilo/h.

315 Esta solicitud corresponde a las presentadas en Alemania el 4 de Febrero y el 8 de Octubre de 1.966, bajo los número F 48 345 IVa/ 120 y F 50 391 IVa/12g, respectivamente, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial y del artículo 4° del Convenio de la Unión.

320

REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la regeneración de catalizadores de soporte empleados para la obtención de cloruro de alilo eventualmente metilado por la acción de oxígeno sobre mezclas de olefinas con 3 o 4 átomos de carbono e hidruro de cloro y/o sobre monocloroparafinas con 3 o 4 átomos de carbono,

336253



1967

- 325 que contienen telurio y/o compuestos de telurio, así como eventualmente
compuestos de los metales alcalinos y/o compuestos del vanadio y/o com-
puestos básicos de nitrógeno, o sus sales, caracterizado por tratarse
los catalizadores a temperaturas entre 100 y 500° C. con oxígeno, y a
330 continuación a temperaturas entre 0° y 300° C. con amoníaco y/o aminas
gaseosas y/o sus sales, o a temperaturas entre 50 y 400° C. con mezclas
gaseosas que contienen óxidos y/o ácidos oxigenados del nitrógeno.
2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por elevar-
se gradualmente la temperatura en el escalón de regeneración con oxígeno.
3). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por trabajar
335 se a temperaturas entre 100° y 300° C. en el caso de la regeneración con
óxidos y/o ácidos oxigenados del nitrógeno.
4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 3), caracterizado por
someterse los catalizadores, en el caso de la regeneración con óxidos
y/o ácidos oxigenados del nitrógeno, a un tratamiento ulterior con com-
340 puestos básicos del nitrógeno, preferiblemente amoníaco y/o aminas, y/o
sus sales, a 0° hasta 300° C.
5). "PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACION DE CATALIZADORES DE SOPORTE QUE
CONTIENEN TELURO".

345 Esta Memoria consta de once hojas foliadas y mecanografiadas por un
sólo lado de sus caras.

Madrid, 31 de Enero de 1.967

ba