

373362

P. - 43.137

Brev. RVH/AD
Cas S.68/52

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-07</u>
SUBCLASE <u>C</u>

373362



8 NOV. 1969

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE.

entidad / de nacionalidad belga

con domicilio en 33, Rue du Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica.

por: "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO DE CLORACION TERMICA DE PROPILENO PARA FORMAR CLORURO DE ALILO"

(Clase Internacional C07c)

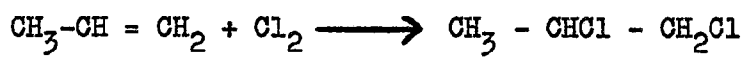
4.11.69.



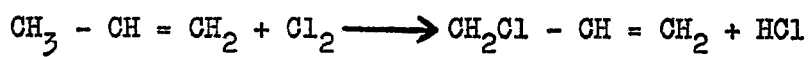
8 NOV 1969

El presente invento concierne a un procedi-
 miento para la preparación de cloruro de alilo por clora-
 ción sustitutiva de propileno en fase gaseosa. El procedi-
 miento según el invento permite limitar los sobrecalentamien-
 tos locales y de esta manera las carbonizaciones debi-
 das al caracter exotérmico de la reacción, y aumentar el
 rendimiento en cloruro de alilo evitando la formación de
 derivados policlorados.

Es sabido que la cloración térmica del propi-
 leno en fase gaseosa produce simultáneamente 1,2-dicloro-
 propano por adición sobre el doble enlace



y cloruro de alilo por sustitución de un hidrógeno alíli-
 co



A bajas temperaturas la reacción de adición
 predomina, mientras que un aumento de la temperatura favo-
 rece la sustitución. No obstante, si la temperatura de
 reacción es demasiado elevada, se observa la formación de
 cantidades importantes de derivados policlorados y de re-
 acciones parásitas de pirólisis que provocan la formación
 de alquitranes, de negro de humo, etc.

Dado que la reacción de cloración sustitutiva
 es fuertemente exotérmica (28,6 kcal. por mol), el mante-
 nimiento de una temperatura de reacción favorable presen-
 ta muchas dificultades.

Para evitar especialmente la formación exage-
 rada de productos diclorados y triclorados, se utiliza

30
 4.11.69.



5 habitualmente una proporción de propileno:cloro elevada; no obstante, como consecuencia del importante exceso de propileno necesario, la cantidad de propileno transformado es muy pequeña y la separación de los gases de reacción y después la recirculación del propileno que no ha reaccionado son tanto más costosas.

10 Se conocen igualmente procedimientos de cloración térmica del propileno en que se utilizan reactores esféricos, cilíndricos o de tipo de ciclón en los cuales se inyecta el cloro por varios inyectores diferentes de manera que se provoca un movimiento turbulento en el interior del reactor. Estos procedimientos necesitan una instalación complicada y son muy delicados de poner en práctica.

15 Es conocido igualmente hacer reaccionar el propileno y el cloro en presencia de partículas de intercambio térmico mantenidas en suspensión, o que caen en caída libre. No obstante, es necesario entonces separar los productos de reacción desde las partículas sólidas que han sido arrastradas.

20 Era por lo tanto interesante encontrar un procedimiento que no presentase los inconvenientes de los métodos conocidos y que evitase especialmente la formación de cantidades exageradas de derivados policlorados de alquitranes y de negro de humo.

25 La firma solicitante ha encontrado un medio simple y eficaz para disminuir los sobrecalentamientos locales y aumentar el rendimiento en cloruro de alilo.

El invento consiste en un procedimiento de cloración térmica de propileno para formar cloruro de ali

30
4.11.69.



lo, a una temperatura comprendida entre 300 y 550°C, en al menos dos zonas de reacción sucesivas, siendo dirigidos los productos gaseosos que abandonan una de las zonas hacia la siguiente sin ser sometidos a separación, caracterizado porque la primera zona es alimentada con una mezcla gaseosa previamente calentada que contiene propileno y cloro en una proporción molar C_3H_6/Cl_2 al menos igual a 5, y por que la o las zonas siguientes son alimentadas con la mezcla gaseosa que sale de la zona precedente así como con propileno y cloro de nueva aportación gaseosos o líquidos en una proporción molar C_3H_6/Cl_2 próxima a 1, es cogiéndose el número mínimo de zonas de reacción de tal manera que la proporción molar entre las cantidades totales de propileno y de cloro introducidas sea siempre inferior a 5 pero superior a 1.

La cloración sustitutiva del propileno para formar cloruro de alilo, en varias etapas, de acuerdo con el invento, presenta múltiples ventajas.

Se puede mantener una proporción molar propileno: cloro muy elevada en cada zona de reacción y evitar así al máximo la aparición de reacciones secundarias de dicloración y tricloración, mientras que la proporción molar de las cantidades totales de propileno:cloro introducidas en el conjunto del sistema es poco elevada, siendo no obstante superior a 1. La cantidad de propileno transformado en este caso no es pequeña y, con rendimiento igual en cloruro de alilo por mol de cloro utilizado, las cantidades de productos recirculados son mucho menos importantes que en el procedimiento clásico con introducción única de cloro y de propileno.

30
4.11.69.

6 NOV



Igualmente, la cantidad de subproductos formados durante la aplicación del procedimiento según el invento es mucho menor que en el procedimiento clásico con introducción única de cloro e introducción única de propileno, utilizando la misma proporción molar de las cantidades totales de propileno:cloro introducidas en el conjunto del sistema.

La introducción de cloro y de propileno de nueva aportación en la segunda zona de reacción y eventualmente en las zonas de reacción siguientes presenta otra ventaja: evita el calentamiento previo de la cantidad total de propileno utilizado, lo cual constituye una economía apreciable de calor. Solamente el propileno introducido en la primera zona de reacción es precalentado; las otras fracciones de propileno introducidas en la segunda zona de reacción y en las zonas de reacción siguientes, son introducidos tal como son suministrados industrialmente, es decir frecuentemente bajo forma líquida.

La introducción de propileno y de cloro de nueva aportación entre las diferentes zonas de reacción, según el invento, permite además enfriar la mezcla que pasa desde una zona de reacción a otra. Se obtiene así un control muy eficaz de la temperatura: se evitan los sobrecalentamientos locales y por consiguiente los inconvenientes más arriba citados, a saber la formación de alquitranes, de negro de humo y de derivados policlorados. Esta ventaja es todavía bastante más marcada cuando el propileno está bajo forma líquida. Dado que la evaporación del propileno consume un número apreciable de calorías (3,5 kcal. por mol), el enfriamiento de la mezcla de reac

30
4.11.69.



ción es todavía más eficaz.

5 La firma solicitante ha observado que era particularmente interesante mantener las proporciones molares de propileno: cloro superiores a 5 en cada zona de reacción al mismo tiempo que se mantenía una proporción molar de las cantidades totales de propileno:cloro introducidas en el conjunto del sistema, inferior a 5.

10 La firma solicitante ha comprobado igualmente que no era interesante utilizar temperaturas superiores a 550°C dado que el rendimiento en cloruro de alilo por mol de cloro utilizado disminuye cuando la temperatura pasa de 550°C.

15 Los ejemplos siguientes comparan los resultados obtenidos por los procedimientos habituales con los obtenidos según diferentes modos de realización del invento. Sin embargo, los ejemplos dados no tienen ningún carácter limitativo.

Ejemplos.

20 La cloración del propileno para formar cloruro de alilo se ha efectuado en sistemas de reacción que comprenden uno dos, tres o cuatro reactores tubulares sucesivos, de 250 cm³ de volumen, conectados entre sí y provistos cada uno con una introducción de cloro y con una introducción de propileno.

25 Se han reunido en la Tabla I las condiciones de trabajo y los resultados obtenidos para siete ensayos diferentes. En todos estos ensayos, se han mantenido constantes las cantidades totales de propileno y de cloro introducidas en el sistema:

4.11.69.

373362

4.11.69.

Tabla 1

	Unidades	Ensayos							
		1	2	3	4	5	6	7	8
<u>Primer reactor.</u>									
Propileno introducido:	m ³ /h ²⁴	1,165	1,165	1,000	1,165	0,925	0,925	0,900	1,165
Cloro introducido	m ³ /h ²⁴	0,360	0,212	0,182	0,150	0,120	0,120	0,090	0,166
Temperatura del propileno	°C	330	330	330	330	330	330	340	330
Temperatura del cloro	°C	20	20	20	20	20	20	20	20
Temperatura de la mezcla antes de la reacción	°C	298	309	310	316	316	316	329	314
<u>Segundo reactor</u>									
Propileno añadido	m ³ /h ²⁴	-	-	0,165	-	0,120	0,120	0,120	0,085
Cloro añadido	m ³ /h ²⁴	0,148	0,148	0,178	0,132	0,120	0,120	0,090	0,090
Temperatura del propileno	°C	-	-	20	-	20	20	20	20
Estado físico del propileno		-	-	liq.	-	gas	liq.	liq.	liq.
Temperatura del cloro	°C	20	20	20	20	20	20	20	20



4.11.69.

Tabla 1 (Continuación)

	Unidades	Ensayos									
		1	2	3	4	5	6	7	8		
<u>Tercer reactor</u>											
Propileno añadido	m ³ /h ^{ex}				-	0,120	0,120	0,120	0,086		
Cloro añadido	m ³ /h ^{ex}				0,078	0,120	0,120	0,120	0,090		
Temperatura del propileno	°C				-	20	20	20	20		
Estado físico del propileno					-	gas	liq.	liq.	liq.		
Temperatura del cloro	°C				20	20	20	20	20		
<u>Cuarto reactor</u>											
Propileno añadido	m ³ /h ^{ex}								0,094		
Cloro añadido	m ³ /h ^{ex}								0,090		
Temperatura del propileno	°C								20		
Estado físico del propileno									liq.		
Temperatura del cloro	°C								20		



Tabla 1 (Continuación)

	Unidades	Ensayos							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Propileno total introducido	m ³ /h ^{std}	1,165	1,165	1,165	1,165	1,165	1,165	1,165	1,165
Cloro total introducido	m ³ /h ^{std}	0,360	0,360	0,360	0,360	0,360	0,360	0,360	0,166
C_3H_6 / Cl_2 totales	mol /	3,24	3,24	3,24	3,24	3,24	3,24	3,24	7,0
C_3H_6 / Cl_2 medios en cada zona de reacción	mol /	3,24	6,01	5,5	9,10	7,79	7,76	10,02	7,0
Temperatura máxima obser- vada en el sistema	°C	589	552	509	514	480	454	421	434
Composición de los gases salientes									
Propileno	m ³ /h ^{std}	0,855	0,843	0,841	0,844	0,842	0,832	0,822	1,009
Cloruro de alilo	m ³ /h ^{std}	0,223	0,238	0,243	0,246	0,253	0,270	0,288	0,126
Dicloropropano	m ³ /h ^{std}	0,015	0,023	0,023	0,019	0,016	0,018	0,019	0,010
Dicloropropeno	m ³ /h ^{std}	0,047	0,035	0,033	0,032	0,031	0,026	0,019	0,010
2-cloropropeno	m ³ /h ^{std}	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,011	0,010	0,005

8 NO



4.11.69.

Tabla 1 (Continuación)

	Unidades	Ensayos							
		1	2	3	4	5	6	7	8
1,5-hexadieno	m ³ /h ²⁴	0,002	0,003	0,002	0,004	0,004	0,003	0,002	0,001
C ₂ H ₈ - n C ₁ _n (n > 3)	m ³ /h ²⁴	0,012	0,010	0,011	0,009	0,006	0,003	0,002	0,002
HCl	m ³ /h ²⁴	0,342	0,334	0,333	0,337	0,338	0,341	0,343	0,155
<u>Rendimiento</u>									
Propileno transformado en cloruro de alilo/propileno transformado	%	71,9	73,9	75,0	76,7	78,3	81,1	84,0	80,8
Propileno transformado en monocloropropenos/propileno transformado	%	75,1	77,0	78,3	79,5	81,4	84,4	86,3	84,5
Cloro transformado en cloruro de alilo	%	61,9	66,1	67,5	68,3	70,3	75,0	81,1	75,9
Propileno a recircular/CA producido		3,83	3,54	3,46	3,43	3,33	3,08	2,85	8,01

(*) Medido al estado gaseoso en las condiciones normales.



- 10 - 373362



El ensayo 1 es la aplicación del procedimiento clásico de preparación del cloruro de alilo por cloración de propileno; todo el cloro y todo el propileno son introducidos de una sola vez en el reactor.

5 Los ensayos 2 y 4 tienen lugar en dos y tres reactores respectivamente. Solo el primer reactor es alimentado con propileno, mientras que hay una introducción de cloro en todos los reactores.

10 En los ensayos 3, 5, 6 y 7 se ha utilizado un procedimiento según el invento. El sistema de reacción comprende varios reactores sucesivos provistos cada uno de una introducción de cloro y de una introducción de propileno. Una parte del cloro y una parte del propileno son introducidas en el primer reactor. La mezcla de productos pasa, sin separación intermedia, al segundo reactor donde se introducen simultáneamente cloro y propileno frío, al estado líquido o al estado gaseoso. La mezcla de reacción puede pasar así por varios reactores sucesivos con adición de cloro y de propileno fríos a la entrada de cada nuevo reactor.

20 Los resultados reunidos en la tabla I muestran claramente que el grado de conversión del cloro en cloruro de alilo puede aumentar en cerca de 20% cuando se pasa de un sistema con un reactor (ensayo 1) a un sistema con varios reactores provistos cada uno de una introducción de cloro y de propileno según el invento (ensayos 3, 5, 6 y 7).

25 Además, la selectividad expresada por la proporción molar de cloruro de alilo: propileno transformado aumenta cuando aumenta el número de introducciones de cloro

30
4.11.69.

ro-propileno (ensayos 3, 6 y 7). Esta proporción pasa así desde 75,0 a 84,0% cuando se introducen los reactivos en cuatro veces en lugar de en dos veces.

5 La Tabla I muestra igualmente que esta selectividad es más elevada cuando se introducen a la vez pro-
pileno y cloro fríos en cada reactor (ensayo 6: 81,1%) que cuando se utiliza un procedimiento con introducción
única de propileno y con introducción escalonada de cloro
(ensayo 4: 76,7%).

10 Además, es preferible que el propileno frío sea introducido en los reactores segundo, tercero y cuar-
to bajo forma líquida, en lugar de bajo forma gaseosa: con
ello, la selectividad de conversión del propileno en clo-
ruro de alilo se encuentra aumentada (81,1% en el ensayo
15 6 en lugar de 78,3% en el ensayo 5).

Finalmente, los máximos o picos de temperatura
observados en la aplicación del procedimiento clásico son
mucho más elevados que cuando se utiliza el procedimiento
según el invento. En el ensayo 1, se observa una tempera-
20 tura máxima de 589°C mientras que, en el ensayo 7, esta
temperatura es de 421°C.

Con el fin de comprender mejor una ventaja su-
plementaria del invento, se pueden comparar los ensayos
6 y 8, conducidos uno según el procedimiento clásico (en-
25 sayo 8), y el otro según el invento (ensayo 6), en las
mismas condiciones de temperatura, pero con proporciones
molares diferentes de propileno total: cloro total.

Para obtener un rendimiento idéntico en cloru-
ro de alilo ha sido necesario utilizar una proporción to-
tal de propileno:cloro elevada (7,0) en la aplicación del

30
4.11.69.



procedimiento clásico (ensayo 8), mientras que utilizando un procedimiento según el invento (ensayo 6) es suficiente una proporción total de propileno: cloro igual a 3,2.

5 El procedimiento según el invento permite por lo tanto, para una misma producción de cloruro de alilo, disminuir las cantidades de propileno a recircular, al mismo tiempo que se conserva la misma selectividad.

10 Las zonas de reacción descritas en el ejemplo estaban constituidas por una sucesión de reactores, pero es bien evidente que este término debe ser tomado en su sentido más general y que se puede designar por ejemplo un reactor único provisto de dispositivos de introducción de cloro y de propileno escalonados sobre la longitud de este reactor.

15 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia, el 5 de Diciembre de 1.968, bajo el número 176.883, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

20 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.- Procedimiento perfeccionado de cloración térmica de propileno para formar cloruro de alilo, a una

24
4.11.69.

8 NOV



temperatura comprendida entre 300 y 550°C, en al menos
dos zonas de reacción sucesivas, siendo dirigidos los
productos gaseosos que abandonan una de las zonas hacia
la siguiente sin ser sometidos a separación, caracteriza-
do por que la primera zona es alimentada con una mezcla
gaseosa previamente calentada que contiene propileno y
cloro en una proporción molar C_3H_6/Cl_2 al menos igual a
5, siendo alimentadas la o las zonas siguientes con la
mezcla gaseosa que sale de la zona precedente, así como
con propileno y cloro de nueva aportación gaseosos o lí-
quidos en una proporción molar C_3H_6/Cl_2 próxima a 1, y es
cogiéndose el número mínimo de zonas de reacción neces-
arias de tal manera que la proporción molar entre las can-
tidades totales de propileno y de cloro introducidos sea
siempre inferior a 5 pero superior a 1.

2.- Procedimiento de cloración sustitutiva de
propileno según la reivindicación 1, caracterizado por
que el propileno de nueva aportación introducido a partir
de la segunda zona de reacción está en el estado líquido.

3.- Procedimiento de cloración sustitutiva de
propileno según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado
por que la cantidad de cloro introducido en cada zona de
reacción es sensiblemente la misma.

4.- Procedimiento perfeccionado de cloración
térmica de propileno para formar cloruro de alilo.

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

4.11.69.

373362



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

8 NOV. 1969

Madrid,

P. A.

Alberio de Eizaburu
Por Poder

G.D.S.
4.11.69.

373362