14 JUN 1963

P - 24.413

JUN 1963

A 69158
Case 3303 File B110
ICB/LIR

MEMORIA DESCRIPTIVA **286484**

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 27 de marzo de 1963, con el nº 286.484

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de PITTSBURGH PLATE GLASS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en One Gateway Center, Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO PARA LA OXICLORACION DE HIDROCARBUROS ALIFATICOS"

El presente invento se refiere a la oxicloración de hidrocarburos. Más particularmente, se refiere a la oxicloración de hidrocarburos utilizando las operaciones de lecho fluidizado.

El término "oxicloración" utilizado en esta Memoria descriptiva y en las reivindicaciones se refiere a procedimientos catalizados por haluro metálico en los que se utiliza cloruro de hidrógeno gaseoso como agente de cloración. Estos procedimientos abarcan la cloración de hidrocarburos y/o clorohidrocarburos con cloruro de hidrógeno y un gas -

que contenga oxígeno, por ejemplo, aire u oxígeno elemental. El procedimiento se realiza convenientemente en presencia de un catalizador de haluro metálico, tal como cloruro cúprico impregnado en un soporte conveniente. Se ha postulado que, en estas oxicloraciones, el cloruro de hidrógeno se oxida a cloro y agua y que el cloro reacciona con el material orgánico presente en el gas de alimentación.

En una forma de oxicloración, se utiliza cloro elemental para la fuente de alimentación de cloro. En este último precedimiento, el cloruro de hidrógeno se origina por la cloración con cloro elemental del hidrocarburo y/o el clorohidrocarburo. Así, pues, se hacen pasar cloro libre y un gas que contenga oxígeno, y un hidrocarburo y/o clorohidrocarburo que se quiera clorar, en contacto con el lecho catalítico de haluro metálico. El cloro reacciona con el hidrocarburo o el clorohidrocarburo para producir cloruro de hidrógeno y el producto clorado del hidrocarburo o un derivado más clorado del clorohidrocarburo. El contenido de cloro del cloruro de hidrógeno producido de esta manera se utiliza luego para conseguir cloraciones adicionales del hidrocarburo y/o los clorohidrocarburos presentes en la zona de reacción, en virtud de una oxidación del cloruro de hidrógeno a cloro elemental.

El término "lecho fluidizado", tal como aquí se utiliza en la Memoria descriptiva y en las reivindicaciones, se refiere a procedimientos en los que se pasa un gas a través de un lecho de material sólido en el que pueden establecerse varias condiciones diferentes según sea la velocidad gaseosa, el tamaño de las partículas, etc. Así por ejemplo, si las velocidades gaseosas son demasiado bajas, el lecho de sólidos

286484

permanece prácticamente estático; el gas pasa sencillamente a través de los poros del lecho y no les sucede nada a las partículas contenidas en el lecho. Por el contrario, cuando aumenta la velocidad gaseosa, parte al menos de las partículas quedan dinámicamente suspendidas en la corriente gaseosa ascendente. Como consecuencia, la altura del lecho se expande. Tales lechos se denominan "lechos dinámicos". Si la velocidad gaseosa sigue aumentando todavía, la totalidad de las partículas quedan en suspensión y el lecho se expande aún más. Finalmente, el lecho puede adquirir un estado muy turbulento que se parece en muchos aspectos al de un líquido en ebullición.

El presente procedimiento o está diseñado específicamente para realizar reacciones en lechos catalíticos con velocidades gaseosas que proporcionan lechos fluidizados y dinámicos. La condición exacta necesaria para establecer tales condiciones de lecho depende de factores tales como el tamaño de partícula del lecho, los componentes, la velocidad gaseosa, la densidad de las partículas y otras consideraciones análogas. Wilhelm & Kwauk, "Chemical Engineering Progress", Vol. 44, página 201(1948), han establecido una ecuación de los varios factores necesarios para fluidizar un lecho y, siguiendo los principios allí descritos, pueden proporcionarse las condiciones de lecho deseadas. En el modo operatorio preferido del presente procedimiento, se emplea mejor un lecho fluidizado que el lecho dinámico.

Al realizar oxicloraciones, se suelen observar muchos efectos perjudiciales durante la puesta en práctica de los procedimientos. Esto es especialmente cierto para operaciones que implican la utilización de lechos dinámicos o flui

286484

dizados. Así, pues, los rendimientos en la oxicloración de hidrocarburos y clorohidrocarburos alifáticos, por ejemplo, pueden ser inconvenientemente bajos en un procedimiento determinado, debido a pérdidas de catalízador que se producen en los lechos. En el funcionamiento de lechos fluidizados, el frotamiento de partículas catalíticas que normalmente tiene lugar durante la operación, da lugar a cantidades considerables de material fino que, según sean las velocidades, serán eliminados en mayor o menor grado del lecho en las corrientes gaseosas ascendentes que salen de las zonas de reacción. Como estos materiales finos arrastran consigo catalizadores, una consecuencia natural de tales pérdidas es un agotamiento en la actividad catalítica del lecho. Al recuperar materiales finos separados de los lechos catalíticos en un procedimiento de lecho fluidizado en el que interviene la oxicloración, se presentan también muchas dificultades debido a la naturaleza corrosiva de los gases de reacción que salen de dichos lechos fluidizados. Las técnicas normales, por ejemplo, filtración o condensación fuera de un reactor en aparatos colectores de polvo adecuados, no son factíbles, debido a la calidad corrosiva de los gases que salen de la corriente.

De acuerdo con el presente invento, pueden evitarse muchos de los problemas inherentes a la eliminación de gases y finos y a la recogida de material catalítico de reacciones de oxicloración en las que intervienen operaciones de lecho fluidizado. Gracias al presente invento, es posible ahora recoger el catalizador arrastrado por soplado, de dichos lechos fluidizados, eliminando al mismo tiempo muchos de los efectos perjudiciales normalmente asociados con dicha recupe

28 484

ración. Además, se consiguen reducciones sustanciales en la cantidad de material eliminado o arrastrado por soplado desde el lecho fluidizado empleado para realizar una oxicloración.

De acuerdo con las enseñanzas de este invento, se realiza una reacción de oxicloración en lecho fluidizado de tal manera que la velocidad de los gases que salen de la zona de reacción y entran en la cámara de vapor por encima de la zona de reacción o el lecho fluidizado, se reduce en la porción inferior de la cámara de vapor. Después se aumenta la velocidad en la parte superior de la cámara de vapor haciendo pasar los gases a través de un orificio estrechado en un ciclón o bien otro aparato colector de polvo análogo, situado preferentemente en la cámara de vapor y mantenido a temperaturas de reacción. El mantenimiento del aparato colector de partículas a la temperatura de reacción, o cerca de ella, mantenida en el lecho fluidizado es una consideración importante en el presente invento, ya que una disminución en la temperatura por debajo del punto de rocío de los gases da lugar a muchos efectos perjudiciales en forma de corrosión. Las velocidades de los gases que entran en el aparato colector de polvo aumentan sustancialmente para proporcionar una acción de torbellino y una rápida deposición de las partículas sólidas atrapadas en los gases antes de su salida del aparato colector de polvo.

De acuerdo con este invento, el material que se quiere clorar, es decir, un hidrocarburo alifático bajo que contenga de 1 a 4 átomos de carbono y/o un hidrocarburo alifático bajo parcialmente clorado que tenga de 1 a 4 átomos de carbono, cloro elemental, y/o HCl, se introducen por la par

286484

te inferior de un lecho fluidizado de partículas catalíticas de oxicloración de haluro metálico. Se introduce oxígeno en el lecho junto con los hidrocarburos y cloro o HCl, mientras se retiran los productos gaseosos de reacción por una parte superior del lecho. Durante la reacción, se mantiene la velocidad de flujo del cloro y/o HCl, oxígeno y el hidrocarburo y/o clorohidrocarburo alimentados al lecho de reacción, suficientemente alta para suspender por lo menos las partículas catalíticas, para que proporcionen un lecho fluidizado o dinámico en la zona de reacción. Operando de esta manera, se encuentra que pueden convertirse fácilmente en clorohidrocarburos y clorohidrocarburos más altos, respectivamente, los hidrocarburos, tales como metano, etano, propano, y etileno, y los clorohidrocarburos, tales como 1,2-dicloroetano, tetracloroetano y otros hidrocarburos alifáticos parcialmente clorados.

Al realizar las reacciones de acuerdo con este invento, es preferible recurrir al empleo de oxígeno elemental, especialmente para hidrocarburos alifáticos insaturados tales como etileno. Aunque es preferible utilizar oxígeno, puede recurrirse al empleo de gases que contengan oxígeno, por ejemplo aire, si se desea. Con hidrocarburos alifáticos tales como etano o metano, la utilización de aire no es particularmente perjudicial, a excepción de que hay que manejar grandes cantidades de material inerte contenido en el aire en el sistema de recuperación del procedimiento. La cantidad de oxígeno que se emplea en lechos o zonas de reacción de oxicloración de acuerdo con el presente invento es la cantidad, sobre base estequiométrica, que será necesaria para oxidar la totalidad del HCl contenido en la zona a

280484

agua y cloro elemental, de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$2HCl + 1/2\ O_2 = H_2O + Cl_2$$

La temperatura de las zonas de reacción de lecho fluidizado puede variar considerablemente de acuerdo con la práctica y las enseñanzas del presente invento y dependerá en cierto modo del hidrocarburo y/o clorohidrocarburo particular que se cargue en las zonas de reacción. En general, las temperaturas comprendidas entre los límites de 260ºC y 565ºC producen los resultados óptimos para la mayoría de los hidrocarburos alifáticos bajos y sus derivados parcialmente clorados. Como regla general, los hidrocarburos insaturados tienden a reaccionar a temperaturas menores que los hidrocarburos saturados y esto puede tenerse en cuenta al determinar el estado de temperatura óptimo que se emplearía dentro de cualquier zona de reacción o lecho fluidizado específico. Así, por ejemplo, en la oxicloración de etileno a 1,2-dicloroetano, conviene emplear límites de temperaturas entre 288ºC y 315ºC. En la oxicloración de 1,2-dicloroetano a percloroetileno y tricloroetileno son típicas las temperaturas comprendidas entre 391ºC y 454ºC.

El tiempo de contacto, es decir, el tiempo de residencia que el material de alimentación está en el reactor puede variar considerablemente durante las reacciones de oxicloración. Así, pues, pueden emplearse, cuando se desee, tiempos de contacto de reacción de 4 a 25 segundos, o incluso más. De modo típico, el tiempo de contacto se regula para proporcionar un tiempo de residencia en el material de alimentación de las zonas de reacción comprendido entre 5 y 15 segundos.

Como las reacciones de oxicloración realizadas en los

lechos fluidizados de que aquí se trata abarcan reacciones exotérmicas, es preciso recurrir a algún medio para enfriar los lechos, con el fin de conseguir un control eficaz de la temperatura en las reacciones realizadas en los mismos. Dicho control se consigue, de modo típico, por medio de reactores con camisa adecuados, rociando sustancias refrigerantes sobre las zonas de reacción, o insertando serpentines - refrigerantes en los lechos de reacción. Pueden emplearse también refrigerantes de balloneta como recurso de otro tipo análogo de aparato de cambio térmico que puede trabajar convenientemente en conexión con el reactor de lecho - fluidizado, que puede emplearse solo o en combinación. La utilización eficaz de tal equipo de cambio térmico da lugar a un fácil control de la temperatura de la reacción que se produce en los lechos dinámicos y/o fluidos de que se trata en el presente invento.

El catalizador empleado para las reacciones de oxicloración aquí descritas puede comprender convenientemente - cualquiera de los catalizadores bien conocidos de oxicloración o tipo Deacon impregnados en un soporte conveniente. Son catalizadores de este tipo, por regla general, los haluros metálicos, preferiblemente cloruros de un metal multivalente, tal como cobre, hierro, cromo, etc. Estos haluros metálicos, típicamente como cloruros, pueden utilizarse sólos o combinados con otros metales, por ejemplo cloruros de metal alcalino y cloruros de metal alcalinotérreo o mezclas de los mismos. Dicho en términos generales, cualquier catalizador de haluro metálico de tipo Deacon efectivo producirá satisfactoriamente hidrocarburos clorados partiendo de los reaccionantes que se están alimentando a la zona de oxi

286484

cloración. Un catalizador particularmente eficaz para esta reacción es un catalizador mixto de cloruro de cobre y cloruro potásico, y este catalizador actúa de un modo especialmente satisfactorio cuando las reacciones se realizan a temperaturas elevadas, es decir, temperaturas comprendidas entre 260ºC. y 499ºC. Otro catalizador eficaz para esta reacción es un catalizador mixto de cloruro de cobre, cloruro de cinc y cloruro de calcio. En todo caso, el catalizador preferido empleado es el que contiene una cantidad sustancial de cloruro de cobre. Se entiende por cantidad sustancial de cloruro de cobre una partícula catalítica que contiene en la misma aproximadamente entre 6% y 12% de cobre en peso.

Pueden emplearse varios soportes para el catalizador al realizar estas reacciones, habiéndose empleado materiales tales como sílice, alúmina, tierra decolorante, kiesel guhr, pómez y otros materiales análogos. La selección del soporte de tipo particular dependerá en gran medida de la turbulencia del lecho, de la velocidad de los gases, de las cantidades tolerables de combustión y de otras consideraciones análogas. Como las pérdidas por frotamiento son particularmente indeseables en operaciones en lecho fluido, una particula soporte especialmente eficaz para utilización en los lechos fluidos de que aquí se trata es Florex (una tierra decolorante tratada fabricada por la Floridin Corporation). La técnica particular empleada para colocar el material catalítico sobre el soporte puede elegirse arbitrariamente pero se empleará, preferiblemente aquella que consiga la máxima uniformidad en la distribución del material catalítico sobre el soporte. Así, por

298484

ejemplo, pueden inmergirse sencillamente materiales soporte en soluciones que contengan los componentes catalíticos y evaporar la solución acuosa de las partículas soporte - después de eliminarlas de la solución. Si se desea, el material catalítico puede rociarse sobre las partículas en dispositivos de mezclado, por ejemplo volteadores rotatorios, mezcladores de cinta, etc. Otro método eficaz para impregnar partículas soporte con material catalítico consiste en rociar sobre un lecho fluidizado de partículas soporte una solución que contiene el catalizador. Durante la fluidización y la impregnación de las partículas soporte, se aplica calor al lecho fluidizado por medio de gases inertes calientes para evaporar de las mismas la solución acuosa y dejar un lecho fluidizado de partículas soporte impregnadas - uniformemente con el material catalítico que se quiere emplear. También se puede recurrir al cambio térmico indirecto mediante camisas o serpentines.

En relación con el funcionamiento de los lechos fluidizados de acuerdo con las enseñanzas aquí incluidas, pueden conseguirse considerables reducciones en las cantidades de material orgánico que se oxida o se quema durante la reacción, empleando en los lechos fluidizados cantidades considerables de materiales inertes, por ejemplo, arena. En general, la dilución de lechos catalíticos fluidizados con - partículas de arena se regula de manera que, tomando como - base el volumen, el lecho catalítico no contiene más de 50% de arena u otros diluyentes inertes. Aún cuando los diluyentes aminoran efectivamente la combustión, debe sobreentenderse, como es lógico, que el funcionamiento de los lechos puede realizarse sin el empleo de tales diluyentes y -

298184

de acuerdo con este invento.

La oxicloración de lechos fluidizados puede realizarse en condiciones de presión atmosférica o, si se desea, puede hacerse en condiciones de presión considerable. Así, pues, cuando sea factible, puede aplicarse presión a la reacción de oxicloración que se está ejecutando en el lecho fluidizado para dar lugar así a que aumente la productividad.

Los productos de reacción de tales operaciones de lecho fluidizado se recogen desde la parte superior del lecho fluidizado y los gases se retiran de la zona de reacción. Usualmente, el flujo ascendente de gases barre los productos de reacción junto con cualquier constituyente inerte que haya podido quedar sin reaccionar. Los productos de reacción resultantes de las operaciones están constituidos por varios derivados orgánicos clorados del hidrocarburo y/o clorohidrocarburo cargados en la zona de reacción. Típicamente, al recoger los productos, se condensan y/o se absorven y, después de las operaciones de purificación y eliminación de agua que siguen a las prácticas corrientes de esta técnica, se separan entre sí los productos hidrocarbonados clorados orgánicos deseados, por medio de destilación fraccionada, absorción selectiva y desorción, y por otros procedimientos de separación análogos.

Es en la eliminación de productos de reacción de las zonas de reacción de lecho fluidizado donde se encuentra la máxima dificultad al operar con lechos fluidos catalíticos que realizan reacciones de oxicloración según aquí se trata. Así, pues, normalmente, los productos resultantes de estas reacciones que son barridos hacia fuera por los gases de --

286484

reacción en la cámara de vapor por encima del lecho fluidizado, arrastran consigo cantidades considerables de partículas catalíticas finas pequeñas del lecho fluidizado. Poniendo en práctica el procedimiento en condiciones estequiométricas, o aproximadamente estequiométricas, para el hidrocarburo particular que se está cargando en la zona de reacción, se observa una disminución considerable en la velocidad de gas alimentado a la zona de reacción en la cámara de vapor encima del lecho fluido mismo. Esta disminución en la velocidad de los gases por encima del nivel superior del lecho fluidizado aminora sustancialmente la cantidad de material sólido que se eliminará del lecho por los gases ascendentes a medida que salen del nivel superior del lecho. Así, pues, las partículas mayores, debido a la disminución en la velocidad de la corriente gaseosa a medida que pasa desde la superficie del lecho fluido a la cámara de vapor de encima, tienden a caer otra vez al lecho fluido por gravedad. Los gases, que se mueven con relativa lentitud, son transportados luego a una parte superior de la cámara de vapor, donde son introducidos en un orificio estrechado o entrada de un colector de polvo o ciclón y, de este modo, por un efecto venturi, aumentan grándemente en sus velocidades. Una vez dentro de esta abertura estrechada, los gases de alta velocidad giran alrededor del fondo del colector de polvo, preferiblemente un separador de tipo ciclón, donde las partículas finas, debido a la fuerza centrífuga se separan de la corriente de gas de reacción antes de su introducción en el extremo de salida del ciclón.

Así, pues, en virtud de una disminución en la velocidad de los gases que salen por el nivel superior del lecho

286484

fluido y un aumento en la velocidad de los gases a medida que entran en el aparato colector de polvo, las partículas mayores son retiradas del aparato colector de polvo o ciclón y se introducen de nuevo en el lecho por contacto directo desde el ciclón al lecho. Normalmente, esta última operación se realiza adjuntando una caña de inmersión al fondo del separador ciclón e introduciendo la caña de inmersión una distancia sustancial por debajo del nivel de la superficie superior del lecho fluidizado que está funcionando. Una consideración importante es la de que la caña de inmersión esté situada sustancialmente por debajo del nivel superior del lecho fluidizado para proporcionar un cierre de gas satisfactorio. Así, pues, la caña de inmersión del ciclón se dispone usualmente de manera que termine a un nivel en el lecho por lo menos 15,2 cm. por debajo del nivel superior del lecho fluidizado. Se ha encontrado que los gases que salen del reactor no contienen partículas de catalizador (o sólo contienen muy pocas) y pueden condenderse de la manera corriente para recuperar los productos de reacción.

El colector de polvo o ciclón mismo puede estar equipado con calentamiento auxiliar, si es necesario, de manera que la temperatura interna del reactor ciclón puede mantenerse en el punto de rocío (o por encima del mismo) de los gases contenidos en los gases de reacción que le atraviesan. El mantenimiento de la temperatura del ciclón por encima del punto de rocío de los gases es una consideración importante en el funcionamiento general del procedimiento del presente invento, ya que el funcionamiento por debajo del punto de rocío de los gases origina problemas de corrosión muy graves

289484

del equipo de ciclón o colector de polvo.

Para una comprensión más completa del presente invento, se hace referencia a los siguientes ejemplos que son - ilustrativos de ciertos modos operatorios del procedimiento del presente invento:

EJEMPLO I

Se preparó el catalizador disolviendo 1316 gramos de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ y 688 gramos de KCl y 2.000 mililitros de agua. Esta solución activa concentrada se agregó después de un modo uniforme sobre 4,53 Kg. de partículas de Florex de tamaño conveniente (malla 30 a 60). (El producto Florex es una tierra decolorante calcinada fabricada por la Floridin Corporation). La solución contenía justamente agua suficiente para mojar a fondo la totalidad de las partículas de Florex. Las partículas de catalizador mojadas se secaron - luego en un secadero de bandejas calentado con vapor. Las partículas de catalizador secadas tenían una carga de sólidos de 30,6% en peso de sales, lo cual corresponde a 7,5% - en peso de cobre y 5,5% en peso de potasio.

EJEMPLO II

Se empleó un reactor de lecho fluidizado que comprendía un tubo de níquel de 2,89 m. de longitud y 38,1 cm. de diámetro para la reacción de oxicloración de etileno, HCl y oxígeno. El reactor estaba rodeado por una camisa de acero - de 50,8 cm de diámetro que tenía un refrigerante de reflujo unido y conteniendo ortodiclorobenceno como medio de transferencia térmica. En la parte superior del reactor había un ciclón de níquel de 20,3 cm de diámetro provisto de un escape en la parte superior y con una caña de inmersión de suficiente longitud para llegar hasta el lecho fluidizado en -

286484

un estado expandido a una profundidad de 20,3 cm. desde la superficie. En el fondo del reactor había una placa de distribución de 44,4 cm. de diámetro y estaba provista de 88 orificios de 0,14 cm. de diámetro, estando perforados los orificios sobre un patrón de paso triangular. En la parte superior del lecho fluido había un serpentín refrigerante constituido por 30,48 m. de tubo de niquel de 1,27 cm. Por debajo de la placa de distribución, había una cámara cerrada en forma de cámara de viento, y los reaccionantes se cargaban en esta cámara a través de una tubería de alimentación común de 2,54 cm. Se conectaban 3 tuberías de alimentación de 1,27 cm. a la tubería de alimentación común, a través de una T de mezclado y se cargaban etileno, oxígeno y HCl en la tubería de alimentación común por estas líneas de alimentación de 1,27 cm., separadamente. En el reactor se colocó una carga de 131 Kg. del catalizador del Ejemplo I. El ortodiclorobenceno se calentó a 215ºC. mediante calentadores de faja eléctricos colocados frente a la sección de fondo de la camisa. Se empleó aire caliente a 121ºC. para fluidizar el lecho hasta que la temperatura del lecho alcanzaba aproximadamente 215º C. Al llegar a este punto, se dejaba entrar oxígeno en la zona de cámara de viento y se cortaba el aire. Luego se dejaba entrar HCl y finalmente se dejaba entrar el etileno en la cámara de viento. Durante la reacción, se mantenía la temperatura de camisa a 176ºC. con un amortiguador de nitrógeno. Los serpentines refrigerantes actuaban para mantener una temperatura de lecho durante la reacción, de 287ºC., evaporando agua precalentada a 104ºC. a 2,1Kg/cm^2 de vapor en el serpentín refrigerante. El efluente gaseo

286484

so del reactor se hacía pasar a través de un condensador y se enfriaba a 32-37ºC. Un segundo condensador rebajaba los gases efluentes a 1,6ºC. Después de condensación, los gases se lavaban con agua y se dejaban escapar. Los condensados procedentes de los dos condensadores se reunían y se separaban las fases. La fase orgánica se destiló para obtener el producto 1,2-dicloroetano. Empleando este equipo, este lecho de catalizador y los procedimientos de este ejemplo, se cargaron etileno, HCl y aire en el reactor en una relación molar de 1,0:1,89:2,6 etileno a HCl a aire. Los resultados de este ensayo se dan a continuación en la Tabla I.

TABLA I

	Por ciento
1,2-Dicloroetano(peso% de productos orgánicos recuperados)	89,2
Utilización de etileno(como productos orgánicos clorados)	81,8
Utilización de HCl (como productos orgánicos clorados)	90,5

EJEMPLO III

Utilizando el equipo, el catalizador y los procedimientos del Ejemplo II, se realizó un ensayo en el que el etileno, el HCl y el oxígeno se cargaron en el reactor en una relación molar de 1:1,89:0,55, de etileno a HCl a O_2. Los resultados se dan a continuación en la Tabla II.

TABLA II

	Por ciento
1,2-Dicloroetano (peso % de productos orgánicos recuperados)	93,0
Utilización de etileno (como productos orgánicos clorados)	88,4
Utilización de HCl(como productos orgánicos clorados)	95,9

286484

EJEMPLO IV

Utilizando el equipo, el catalizador y los procedimientos del Ejemplo II, se cargan 1,2-Dicloroetano, cloro y oxígeno en el reactor de lecho fluidizado mantenido a una temperatura de 432ºC. La relación de alimentación molar de 1,2-dicloroetano a cloro a oxígeno se mantiene a 1:0,60:1,05. La velocidad gaseosa lineal de los gases que entran en el lecho se regula a 0,12 m. por segundo. En estas condiciones, se obtienen percloroetileno y tricloroetileno con buenos rendimientos, con una utilización de 1,2-dicloroetano de 75%, aproximadamente.

EJEMPLO V

Utilizando el reactor, el catalizador y los procedimientos del Ejemplo II, se cargan metano, HCl y aire en el reactor de lecho fluidizado y se hacen reaccionar en el lecho fluidizado de partículas de catalizador a temperaturas comprendidas entre 510 y 535ºC. Las relaciones de alimentación molares de metano a HCl a aire se mantienen en 1:2,15:7,5. Se producen tetracloruro de carbono, cloroformo, cloruro de metileno y cloruro de metilo con buenos rendimientos, siendo la utilización de HCl de 92%.

EJEMPLO VI

Utilizando el catalizador, el reactor y los procedimientos del Ejemplo II, se hacen reaccionar etano, cloro y aire en el lecho fluidizado de partículas catalíticas mantenidas a temperaturas comprendidas entre 477 y 485ºC. La relación de alimentación molar de etano a cloro a aire se mantiene en 1:0,5:4,3. Operando de esta manera, se prepara cloruro de vinilo con buen rendimiento, obteniéndose buena utilización del cloro.

EJEMPLO VII

Utilizando el catalizador, el reactor y los procedimientos del Ejemplo II, se cargan en el reactor etano, HCl y aire y las partículas catalíticas se fluidizan y se mantienen a una temperatura comprendida entre 485ºC. y 487ºC. La relación de alimentación molar de etano a HCl y aire se mantiene en 1:1:4,3 durante la reacción. Operando de esta manera, se obtiene cloruro de vinilo con buen rendimiento, alcanzándose buena utilización de HCl.

EJEMPLO VIII

Utilizando el catalizador, el reactor y los procedimientos del Ejemplo II, se cargan etano, HCl, cloro y aire en el reactor y las partículas catalíticas se fluidizan y se mantienen durante la reacción a una temperatura comprendida entre 485 y 487ºC. La relación molar de etano a HCl a cloro a aire se mantiene en 1:0,5:0,05:4,3 durante la reacción. Operando de esta manera, se obtiene cloruro de vinilo con buen rendimiento, alcanzándose una utilización satisfactoria de HCl y cloro.

Como puede verse fácilmente por los ejemplos anteriores, el funcionamiento del reactor de oxicloración de la manera descrita arriba proporciona una conversión adecuada de la alimentación de etileno en 1,2-dicloroetano, al mismo tiempo que se mantienen las pérdidas catalíticas dentro de un valor muy razonable.

Pueden obtenerse resultados análogos cuando se realizan reacciones de oxicloración con otros hidrocarburos y/o clorohidrocarburos como material de alimentación en lugar de etileno empleado en los ejemplos anteriores. Así, por ejemplo, pueden cargarse metano, etano, propano, y butano

286484

en un lecho fluido de oxicloración que trabaje de la manera descrita en el Ejemplo II obteniéndose resultados beneficiosos, tales como un elevado rendimiento de clorohidrocarburos y una buena utilización del agente de cloración. Análogamente, pueden cargarse cloruros de hidrocarburos, - tales como 1,2-dicloroetano, en una zona de reacción de - oxicloración, tal como se ha descrito en el Ejemplo II, para producir hidrocarburos más clorados con buenos rendimientos.

Aunque el invento se ha descrito con referencia a ciertos ejemplos específicos para el mismo, no se trata de limitarle por ello, excepto en lo que se manifiesta en las reivindicaciones que se dan a continuación.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U. A. el 11 de junio de 1962, bajo el núm. 201.333, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre - Propiedad Industrial.

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:

1.- Un método para la oxicloración de hidrocarburos alifáticos y sus derivados incompletamente clorados, en el cual el material que se está clorando se introduce en un lecho fluidificado de partículas de catalizador de oxicloración con un agente clorante seleccionado del grupo consistente en HCl, Cl_2, y oxígeno caracterizado porque la velocidad

286 484

de los gases de producto que salen del lecho fluidificado se reduce en una zona de vapor de encima del lecho, la velocidad de los gases es aumentada luego por encima de aquella a la cual son retirados del lecho para depositar de este modo partículas finas arrastradas en la zona de velocidad incrementada y los gases de reacción son retirados en esencia libres de partículas finas de dicha zona mientras se mantiene la zona de velocidad incrementada a una temperatura por encima del punto de rocio de los gases.

2.- Un método según el punto 1 caracterizado porque se comunica un movimiento circular a los gases en la zona de velocidad incrementada.

3.- Un método según el punto 2 caracterizado porque la zona de velocidad incrementada se forma en un separador ciclonico de polvo y los finos depositados se devuelven al lecho fluidificado.

4.- Un método según cualquiera de los puntos 1 a 3 caracterizado porque se clora etileno a 1,2-dicloroetano.

5.- Un método para la oxicloracion de hidrocarburos alifáticos.

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

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

Madrid, 14 JUN. 1963

P. Abogado de Ehsanu
Pte Firma

286484

AN/