

23 ABR. 1964

P.- 26.053

A 74807
Case 3418-File N°B.118
(CH) ICB (LJR)



295495

MEMORIA DESCRIPTIVA

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 20 de Enero de 1964, con el núm. 295.495

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 PROCEDIMIENTO PARA LA CLORACION DE HIDROCAR-
BUROS ALIFATICOS QUE CONTIENEN 2 ATOMOS DE CARBONO"**

El presente invento se refiere a la producción de
percloroetileno y tricloroetileno.

Más particularmente el presente invento se refiere
a la producción de percloroetileno y tricloroetileno uti-
lizando procedimientos que llevan aparejada una reacción
de oxiclорación.

Aun más particularmente, el presente invento se
refiere a un procedimiento de dos etapas para la produc-
ción de percloroetileno y tricloroetileno cuyo procedi-
miento se conduce en lechos catalíticos fluidizados.



Es conocido en la tecnica preparar hidrocarburos clorados, a partir de hidrocarburos alifáticos y sus derivados incompletamente clorados, por procedimientos de cloración del tipo Deacon modificado. Así, un procedimiento de oxiclорación de este tipo lleva aparejado convenientemente la cloración del hidrocarburo y/o de un clorohidrocarburo con cloruro de hidrogeno, un gas que contenga oxigeno tal como aire, u oxigeno elemental en presencia de un catalizador de haluro metalico y a elevadas temperaturas. En un procedimiento de esta naturaleza, se cree que el cloruro de hidrogeno es oxidado, en presencia del catalizador, a cloro y agua, y el cloro liberado de esta forma del cloruro de hidrogeno reacciona con el hidrocarburo o hidrocarburo clorado, presente en el gas de alimentación de la zona de reacción, para formar nuevos hidrocarburos clorados y HCl. El HCl producido por esta cloración es entonces nuevamente utilizado al ser convertido en cloro en una reacción Deacon.

En otra modificación del procedimiento de oxiclорación considerado aquí, se usa cloro elemental como fuente de alimentación. En este último tipo de operación, el cloruro de hidrógeno es generado por la cloración del hidrocarburo y/o cloruro de hidrocarburo con que se alimenta juntamente con el cloro elemental la zona catalitica de reacción. Así, cloro libre, un gas conteniendo oxigeno, tal como aire u oxigeno mismo y un hidrocarburo y/o clorohidrocarburo se pasan en contacto con un catalizador de haluro metálico mantenido a elevadas temperaturas. Presumiblemente el cloro reacciona con el hidrocarburo y/o el clorohidrocarburo para pro-

295495



ducir cloruro de hidrógeno y un derivado clorado de la alimentación orgánica. El contenido en cloro del cloruro de hidrogeno, producido de esta forma, es utilizado entonces para producir cloraciones adicionales por la reacción tipo Deacon normal en que el cloruro de hidrógeno es oxidado a agua y cloro elemental.

El presente invento concierne a operaciones del caracter arriba descrito que tienen lugar en lechos fluidizados de particulas cataliticas. Al tratar de lecho fluidizado en la descripción y reivindicaciones, ha de entenderse que el termino "lecho fluidizado" se emplea en sentido extenso. Al llevar a cabo procedimientos en lecho fluido, se pasan los reactivos gaseosos, de velocidades variables, hacia arriba a través de un lecho de particulas conteniendo catalizador solidas finamente dividido. Cuando se pasa un gas a través de un lecho de material solidas en particulas, se pueden establecer diversas condiciones diferentes dependiendo de las velocidades de gas empleadas, el tamaño y densidad de las particulas utilizadas, y otras consideraciones similares. Así se la velocidad del gas es baja, el lecho de solidos permanece estativo. Sin embargo, si la velocidad de gas se aumenta en el lecho, algunas de las particulas resultan dinamicamente suspendidas en la corriente gaseosa que sube. Como resultado de altura del lecho se expande y se establece un lecho que es denominado "lecho dinámico". Si la velocidad del gas es aumentada mas aún, todas las particulas resultan suspendidas y el lecho se expande aún más. Finalmente, el lecho puede asumir una condición altamente turbulenta que se semeja en muchos

295495



puntos a un liquido hirviente. El presente procedimiento se puede aplicar bien a los lechos dinamicos o a los lechos que semejar al tipo de liquido hirviente y ambos lechos están incluidos en el termino "lecho fluidizado" empleado aquí. Las condiciones exactas requeridas para establecer una de estas condiciones de lecho dependen de factores tales como tamaño de particulas componentes del lecho, velocidades del gas, densidad de las particulas de catalizador y otras consideraciones similares.

10 Wilhelm and Kwauk, Chemical Engenering Process, volumen 44 página 201 (1948), dan ecuaciones para los diversos factores necesarios para fluidizar un lecho y siguiendo los principios discutidos allí, se pueden proveer las condiciones de lecho deseadas para cualquier familia da-

15 da de gases utilizada o particulas de catalizador empleadas.

Al llevar a cabo reacciones de oxicloraación en lecho fluidizado según se ha descrito arriba, se debe poner considerable atención a las condiciones de reaccion que prevalecen durante el proceso y los materiales de alimentación para llegar al producto final. Así, generalmente hablando, se emplean altas temperaturas al conducir las reacciones de oxicloraación y a causa de la naturaleza corrosiva de los gases contenidos en los mismos reactores, puede tener lugar una considerable

20 corrosión si no se mantiene un cuidadoso control de las condiciones de trabajo . Además, teniendo lugar excesivos aumentos de temperatura dentro de las zonas de reaccion de oxicloraación, se produce una combustión considerable de los materiales de alimentación organicos,

25

30

295495



limitando así seriamente el porcentaje de conversión de los materiales de alimentación al producto deseado.

Conduciendo la reacción de oxiclорación para la producción de tricloroetileno y percloroetileno, por ejemplo, se emplean generalmente altas temperaturas, es decir, temperaturas mayores que 390°C para conseguir un nivel de producción satisfactorio de tricloroetileno y percloroetileno. Se ha encontrado en estas operaciones, que se producen cantidades indeseables de cloruros de hidrocarburo saturados que llevan a serios problemas de destilación. Para evitar esto, es corriente el recurrir a temperaturas aún mayores. A causa de estas altas temperaturas, y de la naturaleza corrosiva de los gases que discurren dentro de las zonas de reacción, tiene lugar, como consecuencia, a menudo una seria corrosión de las paredes del reactor. Además, tiene lugar también una combustión excesiva del material de alimentación, lo que da origen a menores rendimientos que lo esperado.

Se ha encontrado ahora, de acuerdo con el presente invento, que muchas de las dificultades que se producen en los procedimientos de la técnica autorizada de oxiclорación que comprenden la oxiclорación de hidrocarburos y/o clorohidrocarburos para proveer una corriente de producto de tricloroetileno-percloroetileno, se pueden evitar recurriendo a una operación en dos etapas. Esencialmente en la conducción de la reacción de oxiclорación en dos etapas, se conduce la primera etapa de la reacción de oxiclорación a temperaturas de trabajo menores que lo normal para la producción de tricloroetileno y percloroetileno. En la operación de esta primera etapa

295495

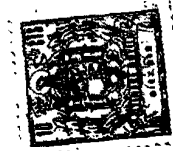


de la reacción de oxiclорación, puede tener lugar una
 reducción en la cantidad de agente clорante normalmente
 alimentado para producir tricloroetileno y percloroceti-
 leno, y la zona de reacción trabaja a temperaturas rela-
 5 tivamente bajas.

Así, de acuerdo con las enseñanzas del presente
 invento se conduce una reacción de oxiclорación en una
 zona de reacción de primera etapa para proveer un pro-
 ducto orgánico clorado que contiene una mezcla de clo-
 10 ruros de hidrocarburo, cuya mezcla tiene una fórmula me-
 dia de $C_2H_xCl_y$. En la operación real la reacción de oxi-
 clорación se conduce sobre la base de los átomos de clo-
 ro alimentados en el agente clорante y el cloro presen-
 te en la alimentación orgánica para proveer una composi-
 15 ción que tiene una composición media de $C_2H_xCl_y$, en que
 x es un valor numérico que oscila entre 1 y 2, 8 e y
 es un valor numérico que oscila entre 3 y 4.

Mientras que en la realización preferida del presen-
 te invento se alimenta solamente oxígeno a la mezcla pro-
 20 ducida en la zona de reacción de la primera etapa para
 convertir la corriente de hidrocarburo clorado produci-
 da en su interior en percloroetileno y tricloro-etileno,
 es desde luego permisible el operar la zona de reacción
 de la segunda etapa con pequeñas cantidades de agente
 25 clорante alimentadas a ella. Cuando se consideran peque-
 ñas cantidades de un agente clорante para uso en la se-
 gunda zona de reacción del procedimiento presente, la
 composición media producida en la primera etapa es tam-
 bién $C_2H_xCl_y$, en que x representa un valor numérico entre
 30 1,5 y 3,3, e y representa un valor numérico entre 2,5 y

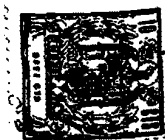
295495



3,5. Estos valores se alcanzan facilmente, por ajuste de las relaciones molares entre el agente organico y el clorante, para el producto organico particular alimentado en la zona de reaccion de oxicloration. Así, la composicion precisa de la mezcla de los hidrocarburos clorados que se obtiene en la primera zona de reaccion será determinada, en parte, por si se desea o no alimentar un agente clorante a la segunda zona de reaccion.

10 La corriente de producto de la zona de reaccion de la primera etapa se pasa de forma usual dentro de la reaccion de oxicloration de segunda etapa en que se alimentan considerables cantidades de oxigeno y, si se desea, con adiccion de relativamente pequenas cantidades de un agente clorante. Como será obvio, a causa del alto contenido de cloro del material de alimentacion, se requiere normalmente muy poco cloro para proveer el cloro suficiente para llevar y la composicion de alimentacion de la reaccion de segunda etapa a una corriente de producto percloetileno-tricloroetileno en la segunda etapa. Así, la segunda etapa de la reaccion es primariamente una reaccion de oxidacion. Sin embargo esta segunda etapa puede contener pequenas cantidades adicionales de haluros tales como HCl o Cl₂ con lo que se requiere cloro adicional para producir un producto de cloruro de hidrocarburo dado. Además, una total reaccion de oxidacion que tiene lugar en la segunda etapa permite trabajar con temperaturas considerablemente más bajas en la segunda etapa del sistema de reaccion mientras que la operacion de 20
30 la primera etapa se puede desarrollar también a una tem-

295495



peratura considerablemente mas baja que las que se encuentran normalmente en una reacción de oxiclación proyectada para producir tricloroetileno y percloroetileno.

5 El oxígeno alimentado a la segunda etapa debe ser alimentado en cantidad suficiente para convertir en agua el hidrogeno presente y dejar un producto de reacción que tenga la composición química deseada. Por ejemplo, cuando se desea una relación en peso de 1 a 1
10 de tricloroetileno y percloroetileno en la segunda etapa, y el material bruto medio alimentado a tal etapa tiene una composición de $C_2H_{2,44} Cl_{3,10}$. 0.5 moles de oxigeno producirán la deseada relación percloro-tricloro al sacar la necesaria cantidad de etomos de hidrogeno
15 de la alimentación. Si se añadió HCl a la segunda etapa en este ejemplo, se deberá entender desde luego por los técnicos, que se necesitará oxigeno adicional para convertir los atomos de hidrogeno del HCl en agua. El producto organico alimentado al segundo reactor está des-
20 de luego compuesto principalmente por el producto del primer reactor. Sin embargo, desarrollando la reacción de segunda etapa, se forman materiales distintos que el producto y éstos pueden ser utilizados como alimentación al reactor de segunda etapa reciclandolos y combinando-
25 los con la corriente de producto del reactor, que la corriente de producto de la primera zona de reacción se utilice sola como alimentación al segundo reactor, o se use en combinación con el material reciclado, se tendrá sin embargo el recurso de proveer en el reactor de se-
30 gunda etapa una alimentación que tenga la composición

295495



citada arriba.

Al desarrollada una reacción de oxiclорación de acuerdo con este invento, por consiguiente se introducen materiales de alimentación adecuados, tales como dicloruro de etileno, un agente clorante tal como HCl o cloro y oxígeno como oxígeno elemental o aire, dentro del reactor de oxiclорación de primera etapa, operando a una temperatura entre 288°C y 399°C. La relación de alimentación entre dicloruro de etileno, HCl y oxígeno se regula para proveer suficiente cloro en virtud del HCl para mejorar el material de alimentación de dicloruro de etileno en una composición de alimentación que contenga aproximadamente 3,2 átomos de cloro en ella. Las necesidades de oxígeno son suficientes para proveer el oxígeno necesario para absorber las pérdidas de hidrógeno durante la reacción de oxiclорación y producir agua. Los gases de productos que salen del reactor de primera etapa se introducen entonces dentro del reactor de segunda etapa en el que se alimentan considerables cantidades de oxígeno. Como la composición deseada en la reacción de la segunda etapa es percloroetileno y tricloroetileno debe ser suministrado oxígeno suficiente para combinar satisfactoriamente los hidrógenos perdidos durante la reacción y para convertir cualquier cantidad de HCl presente en cloro elemental y agua. La reacción de segunda etapa se opera a una temperatura considerablemente más alta que la primera, y normalmente esta operación tiene lugar a temperaturas que oscilan entre 371°C y 443°C.

Operando de esta forma se consiguen rendimientos

295495



satisfactorios de tricloroetileno y percloroetileno a partir de un dicloruro de etileno alimentado en el reactor de primera etapa seguido por una oxidación de los productos de la reacción de la primera etapa, teniendo
5 lugar una cantidad mínima de combustión.

Conduciendo las reacciones de oxiclорación de acuerdo con las enseñanzas de este invento se emplean generalmente catalizadores de haluro metálico y son impregnados sobre un material portador adecuado. Un catalizador particularmente efectivo para el uso en las
10 reacciones de oxiclорación conducidas aquí es un catalizador de cloruro cuprico-cloruro potásico impregnado sobre un portador Florex. Aunque este catalizador particular forma una realización preferida del invento, hay que entender desde luego que se pueden emplear otros
15 catalizadores de oxiclорación. Así los catalizadores empleados para las reacciones de oxiclорación descritas aquí pueden comprender convenientemente cualquiera de los catalizadores bien conocidos de oxiclорación o de reacción tipo Deacon, impregnados sobre un portador o soporte
20 adecuado. Son catalizadores del tipo normalmente empleado en cualquier reacción de oxiclорación, haluros metálicos, preferiblemente cloruros de metales multivalente, tal como cobre, hierro y semejantes. Estos materiales se pueden utilizar solos o se pueden combinar con
25 otros metales tales como cloruros de metales alcalino, cloruros de metal alcalinoterreo o mezclas de éstos. Hablando generalmente, cualquier catalizador efectivo de haluro metálico del tipo Deacon producirá hidrocarburos clorados y los productos deseados, percloroetileno y
30

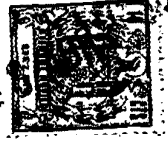


tricloroetileno, del invento presente a partir de los reactivos alimentados a la zona de reacción de oxiclora-
ción.

5 La selección del portador particular para los ha-
luros o cloruros metálicos a emplear dependerá en gran
medida del tipo de procedimiento considerado, es decir
si las operaciones se conducen su lecho fijo o un le-
cho fluido. Materiales portadores típicos, que se em-
plean en las reacciones de oxiclora-
10 ción del tipo des-
crito aquí, son: sílice, alúmina, tierra de batán, kie-
selguhr, u otros materiales semejantes. Conduciendo las
reacciones del presente invento, se ha encontrado que
la tierra de batas calcinada y la tierra de diatomáceas
calcinada forman los materiales portadores preferidos
15 para ser utilizados en este procedimiento.

Desarrollando un procedimiento de dos etapas de
acuerdo con el presente invento, se controlan las condi-
ciones de temperatura dentro de ciertos límites prescri-
tos en cada una de las zonas de reacción para proveer
20 una productividad máxima. En la reacción de primera eta-
pa, en que se forma el gas de alimentación para la reac-
ción de percloroetileno-tricloroetileno, se mantienen
las condiciones de temperatura de tal forma que la tem-
peratura nunca baja de 288°C y nunca excede de 399°C.
25 En la reacción de segunda etapa, es decir la reacción
en que los hidrocarburos clorados recuperados de la pri-
mera etapa se llevan a percloroetileno y tricloroetileno,
varían ampliamente las condiciones de temperatura entre
371°C y 443°C. Preferiblemente se trabaja en la primera
30 etapa de reacción a aproximadamente 371°C y en la segunda

207195



etapa de reacción a aproximadamente 413 °C.

Los reactores del presente invento se pueden operar, si se desea, a la presión atmosférica, pero también se recurre a la utilización de presiones sobre la atmosférica. Generalmente, los reactores se operan bajo
5 ligeros condiciones de presión y las limitaciones de las condiciones de presión dependerán de la capacidad del equipo para eliminar el calor y resistir elevadas presiones. Normalmente se emplean presiones que oscilan
10 entre 0,35 kilos por centímetro cuadrado y 3,16 kgs. por cm² manométricos durante la reacción de oxícloración y la subsiguiente oxidación de acuerdo con las enseñanzas aquí descritas.

Conduciendo la operación de la reacción de oxícloración y la reacción de oxidación de segunda etapa, se
15 debe conceder considerable atención a la eliminación del calor de las zonas. En ambas etapas de la operación se libera considerable calor debido a la naturaleza exotérmica de las reacciones desarrolladas en cada una de estas
20 zonas. Así, es aconsejable en el desarrollo de estas reacciones el proveer un equipo de intercambio de calor bien en la misma zona de reacción o en camisas que rodean a los reactores o utilizar una combinación de ambas formas de intercambio de calor. Generalmente, serpentines
25 de enfriamiento situados en los lechos del reactor, mismos proveen suficiente superficie de enfriamiento para mantener las temperaturas dentro de los límites deseados. Además, se ha encontrado que los serpentines de enfriamiento sirven de ayuda para distribuir los gases
30 y las partículas sólidas dentro del reactor de lecho

201495



fluidizado en forma muy parecida a los deflectores que se emplean para ello. Un método particularmente efectivo de enfriar los reactores, de acuerdo con las enseñanzas de este invento, es el de disponer interiormente serpentes interiores y rodear el reactor también con una
5 camisa. El operar con dos superficies de enfriamiento de este tipo durante la reacción de lugar al relativamente fácil control de las temperaturas del reactor, de tal forma que las temperaturas se pueden mantener dentro
10 de los límites prescritos.

Para una mas completa comprensión del presente invento, se hace referencia a los siguientes ejemplos que son ilustrativos de los diversos modos de conducir el procedimiento de acuerdo con las enseñanzas aquí
15 descritas.

EJEMPLO 1. - Se emplea un reactor de níquel de 381 mm. de diámetro como reactor de lecho fluido. El reactor está incluido dentro de una camisa de acero de 508 mm. de diámetro que forma un sistema anular de cambio de calor alrededor del reactor. Se usa "DOWTHERM"
20 (un eutéctico de difenilo--óxido de difenilo) dentro de la camisa para calentar o enfriar el lecho fluido contenido en el reactor. Un ciclón interno de níquel de 203 mm. de diámetro está situado en la cabeza del reactor en una sección expandida de 508 mm. de diámetro por
25 457 mm. de altura, situada sobre la porción de camisa. Esta situada en el fondo del reactor una placa distribuidora de níquel que tiene una pluralidad de orificios taladrados a su través. Por debajo de la placa distribuidora está una cámara o caja soplante cerrada en el fondo
30

295450



y en los lados, y que sirve como cámara de introducción para dos de los gases reactivos de alimentación, la alimentación orgánica y el agente clorante. El agente clorante y los gases de alimentación orgánica introducidos dentro del reactor pasan, a partir de la cámara, a través de los orificios taladrados de la placa distribuidora, al reactor propiamente dicho. Situado a 203 mm. sobre la placa distribuidora se encuentra un anillo de níquel de 12,7 mm. de diámetro interior que tiene una pluralidad de orificios taladrados en la cabeza y en los lados. Se introduce oxígeno en este anillo, por medio de una tubería de 12,7 mm. de diámetro interior y sale de éste anillo hacia el lecho. El reactor está lleno, hasta un espesor de 1,83 m., con partículas de catalizador preparadas como sigue: 45,4 kgs. de Florex (una tierra de batán calcinada) que pasa a través de tamices entre 0,25 mm. y 0,59 mm. se sitúa en un reactor de lecho fluidizado de 254 mm. de diámetro de fabricación de níquel. Se prepara una solución disolviendo 13,15 kgs. de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 6,89 kgs. de KCl en 56,8 litros de agua. Las partículas de Florex se fluidifican con aire caliente a una temperatura de aproximadamente 104°C y se añade la solución de cloruro cupríco y cloruro potásico a las partículas fluidificadas de Florex en forma de gotas hasta que se ha añadido toda la solución. El catalizador terminado tiene un contenido de cobre del 7,5% y un contenido de potasio del 5,5%, basado sobre el peso total del portador. Están previstas dos líneas de alimentación de gas para la introducción de la alimentación orgánica y del agente clorante dentro de la caja soplante del reactor. Un

293435



serpentin enfriador consistente en 10,97 metros de tubo
de niquel de 12,7 mm. de diámetro está situado en el
lecho fluido del reactor y circula agua a una presión
de 2,11 kgs. por cm^2 a través del serpentin para eliminar
5 una parte del calor generado por la reacción que tie-
ne lugar en el lecho catalítico. Utilizando este aparato
se alimentan en el reactor dicloruro de etileno, Cl_2
y oxígeno. La relación molar de alimentación de los ga-
ses reactivos, las velocidades y las temperaturas mante-
10 nidas dentro del reactor figuran en la tabla 1.

Un segundo reactor idéntico al descrito arriba
pero que no tiene un anillo dentro del lecho fluido es
utilizado para la segunda etapa. Los productos de la pri-
mera etapa se condensan, vaporizan y se admiten en el
15 segundo reactor a través de una línea de gas conectada
con la caja soplante. También se añade oxígeno a la ca-
ja soplante en la relación indicada en la tabla 1 de
abajo. Ambos reactores son operados para proveer un
producto de percloroetileno-tricloroetileno en el reac-
20 tor final. Los resultados de ambos ensayos están indi-
cados debajo en la tabla 1.

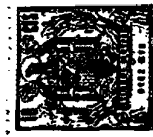


TABLA I

	Primera etapa	segunda etapa	
5	(c) EDC:Cl ₂ :O ₂ (relación molar)	1.0:0.58:0.68	1.0:0:0.37
	Presión en el reactor (kgs/cm ²) monometrica	0	0
	Altura del lecho (fluidizado)	2,44 m.	2,44 m.
	Temperatura en el lecho °C.	366	413
	Velocidad (ms/seg.)	0,16	0,16
10	% molar de EDC convertido en productos orgánicos clorados	94,3	----
	% molar de producto de primera etapa convertido en productos orgánicos clorados	----	91,3
	% de Cl ₂ convertido en productos orgánicos clorados	91,5	----
15	Composición orgánica media	C ₂ H _{2,1} Cl _{3,3}	
	(c) Dicloruro de etileno.		

Composición orgánico bruta % en peso

20	C ₂ H ₃ Cl	0.4	0.1
	C ₂ H ₂ Cl ₂	2,2	4,1
	1,2- C ₂ H ₄ Cl ₂	11,4	0.0
	C ₂ HCl ₃	13,1	41,4
	1,1,2- C ₂ H ₃ Cl ₃	18,5	0.4
	C ₂ Cl ₄	14,1	44,5
25	C ₂ H ₂ Cl ₄	28,0	4.6
	C ₂ HCl ₅	10,6	3,7
	C ₂ Cl ₆	0.3	0.2
	C ₁ 's	1.4	1.0

30 Si se desea se puede conectar directamente el segun-

295495



do reactor con la salida de la corriente gaseosa del primer reactor a través de la caja de soplado eliminando así las operaciones de condensar y vaporizar utilizados en el ejemplo.

5 EJEMPLO 2.- Se emplea como reactor de lecho fluido un reactor de níquel de 3.96 m. de altura y 381 mm. de diámetro. El reactor está incluido dentro de una camisa de acero de 508 mm. de diámetro que forma un sistema anular de cambio de calor alrededor del reactor. Se utiliza
10 Dowtherm (un eutéctico de difenilo-óxido de difenilo) en la camisa para calentar o enfriar el lecho fluido contenido en el reactor. Un cilon interno de níquel de 203 mm. de diámetro está situado en la cabeza del reactor dentro de una sección expandida de 508 mm. de
15 diámetro por 457 mm. de altura, situada sobre la porción de camisa. Sobre el fondo del reactor está situada una placa distribuidora de níquel que tiene una pluralidad de orificios taladrados en ella. Por debajo de la placa distribuidora está una cámara o caja soplante, cerrada
20 por el fondo y por los lados y que sirve como cámara de introducción de dos de los gases reactivos de alimentación la alimentación orgánica y el agente clorante. El agente clorante y los gases de alimentación orgánica, introducidos dentro de la caja soplante, pasan desde esta
25 cámara a través de los orificios taladrados de la placa distribuidora a la zona de reacción. Situado a 203 mm. sobre la placa distribuidora, existe un anillo tubular de níquel de 12.7 mm. de diámetro interior que tiene una pluralidad de orificios taladrados en la cabeza y
30 los lados. Se introduce oxígeno a través de una tubería

295495



de níquel de 12,7 mm. de diámetro con una ranura con el anillo y pasa dentro del lecho del reactor a través de los orificios taladrados en el anillo.

5 El reactor está lleno, hasta un espesor de 1,83 m, con partículas de catalizador preparadas como sigue:
45,4 kgs. de Florex (una tierra de batan calcinada) de tamaño de malla de 0,25 mm. a 0,59 mm. se sitúan en un reactor de lecho fluidizado de 254 mm. de diámetro y fabricado de níquel. Se prepara una solución disolviendo 14,15 kgs. de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 6,89 kgs. de CKL
10 en 56,8 litros de agua. Las partículas de Florex se fluidifican con aire caliente a una temperatura de aproximadamente 104°C y se añade la solución de cloruro cuprico y cloruro potásico a las partículas fluidizadas
15 de Florex, en forma de gotas hasta que se ha añadido toda la solución. El catalizador terminado tiene un contenido de cobre 7,5% y un contenido de potasio de 5,5% basado sobre el peso total del portador.

20 Están previstas dos líneas de alimentación de gas para la introducción de la alimentación orgánica y del agente clorante dentro de la caja soplante del reactor. Un serpentín enfriador consistente en 10,97 metros de tubería de níquel de 12,7 mm. de diámetro interior está
25 situado dentro del lecho fluido del reactor y circula agua a una presión de $2,11 \text{ kgs/cm}^2$ manométrica a través del serpentín para eliminar una parte del calor generado por la reacción que tiene lugar en el lecho catalítico. Utilizando este aparato se alimentan en el reactor di-
30 cloruro de etileno, HCl y oxígeno. La relación molar de alimentación de los gases reactivos, las velocidades y

295495



las temperaturas mantenidas en el reactor estan indicadas debajo en la tabla 2.

TABLA 2

5

⁺ EDC:HCl:O ₂ (relación molar)	1,0: 0,87: 0,91
Presión en el reactor (Kgs/cm ²) manométrica	1,055
Altura del lecho (fluidizado)	3,04 m.
Temperatura en el lecho °C	362
10 Velocidad (m/seg.)	0,18
% en moles de EDC convertido en producto organico clorado	92,3
% HCl convertido en productos organicos clorados	84,1
Composición orgánica media	C ₂ H _{2,44} Cl _{3,10}

15

⁺ Dicloruro de etileno

Composición organica bruta % en peso

	C ₂ H ₃ Cl	0,32
20	C ₂ H ₂ Cl ₂	2,31
	1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂	21,96
	C ₂ HCl ₃	9,6
	1,1,2-C ₂ H ₃ Cl ₃	19,24
	C ₂ Cl ₄	11,76
25	C ₂ H ₂ Cl ₄	23,67
	C ₂ HCl ₅	9,08
	C ₂ Cl ₆	0,28
	C ₁ 's	1,79

30

Se utiliza un segundo reactor identico al primero

295495



para conducir la reacción de oxidación. Los gases condensados del reactor inicial se evaporizan (composición bruta de la tabla 2), y se pasan dentro del segundo reactor. Se añade oxígeno al reactor hasta proveer 0,5 moles de O_2 por mol de alimentación orgánica bruta. La temperatura del reactor se mantiene a $416^\circ C$. Se obtiene una corriente de producto condensado que contiene 85% en peso de percloroetileno y tricloro-etileno.

EJEMPLO 3. - Utilizando el equipo y catalizador del ejemplo 2 se alimenta etano, HCl y oxígeno en el reactor de primera etapa para preparar una alimentación orgánica clorada para alimentar la segunda etapa. La relación de los componentes de alimentación, presiones, temperaturas, velocidades de gas y resultados obtenidos se muestran debajo en la tabla 3.

La composición bruta obtenida en la tabla 3 se alimenta en el segundo reactor. Se añade oxígeno al segundo reactor en cantidad suficiente para proveer 0,5 moles de oxígeno por mol de alimentación orgánica y el reactor se mantiene a una temperatura de $416^\circ C$. El producto del segundo reactor es una mezcla de productos orgánicos clorados que contienen 85% de percloroetileno y tricloro-etileno.

235490

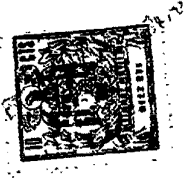


TABLA 3

	Etano: HCl: O ₂ (relación molar)	1,0:2,24:1,87
	Presión en el reactor (kgs/cm ²) manométrica	0,7
5	Altura del lecho (fluidizado)	3,04 m
	Temperatura en el lecho °C.	371
	Velocidad (mts/seg.)	0,18
	% en moles de etano convertido en productos orgánicos clorados	71,4
10	% HCl convertido en productos orgánicos clorados	93,2
	Composición orgánica media	C ₂ H _{2,58} Cl _{2,88}

Composición orgánica bruta % en peso

15	C ₂ H ₃ Cl	1,16
	C ₂ H ₅ Cl	5,96
	C ₂ H ₂ Cl ₂	4,40
	1,1-C ₂ H ₄ Cl ₂	0,16
	1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂	14,21
20	C ₂ HCl ₃	13,51
	C ₂ H ₃ Cl ₃	16,25
	C ₂ Cl ₄	8,74
	C ₂ H ₂ Cl ₄	26,65
	C ₂ HCl ₅	4,73
25	C ₂ Cl ₆	0,05
	C ₁ 's	3,82
	C ₃ 's	0,36

30 EJEMPLO 4.- Utilizando el equipo y catalizador del ejem-

95495



plo 2, se alimentaron etileno, HCl y oxígeno en el reactor de primera etapa para preparar una alimentación orgánica clorada para alimentar la segunda etapa. La relación de los componentes de alimentación, presiones, temperaturas, velocidades de gas y los resultados obtenidos se muestran abajo en la tabla 4.

La composición bruta obtenida en la tabla 4 se alimenta en el segundo reactor. Se añade oxígeno a la segunda reacción en cantidad suficiente para proveer 0,5 moles de oxígeno por mol de alimentación de compuesto orgánico y la reacción se mantiene a una temperatura de 416°C. El producto del segundo reactor es una mezcla de compuestos orgánicos clorados que contienen 85% de percloroetileno y tricloroetileno.

TABLA 4

Etileno: HCl:O ₂ (relación molar)	1,0:2,83:1,65
Presión en el reactor (Kgs/cm ²)manométrica	0,7-1,4
Altura del lecho (fluidizado)	3,05 m
Temperatura en el lecho °C.	366
Velocidad (m/seg.)	0,18
% molar de etileno convertido en compuestos orgánicos clorados	87,7
% HCl convertido en compuestos orgánicos clorados	96,8
Composición orgánicas media	C ₂ H ₂ 2,40 Cl ₃ 3,13

333495



Composición organica bruta % en peso

	C_2H_3Cl	0,2
	$C_2H_2Cl_2$	2,5
5	1,2- $C_2H_4Cl_2$	21,6
	C_2HCl_3	10,0
	1,1,2- $C_2H_3Cl_3$	17,5
	C_2Cl_4	11,9
	$C_2H_2Cl_4$	25,2
10	C_2HCl_5	8,8
	C_2Cl_6	0,2
	$C_1's$	2,1

15 EJEMPLO 5.- El aparato descrito en el ejemplo 2 se emplea para conducir una reacción de dos etapas para producir percloroetileno y tricloroetileno a partir de dicloruro de etileno, HCl y oxígeno. Se utiliza un aparato idéntico al del ejemplo 2 como reactor de segunda etapa y se introduce un agente clorante con la alimentación orgánica.

20

Usando este equipo se alimentan en la primera etapa dicloruro de etileno HCl y oxígeno en una relación de alimentación molar de 1, a 0,87 a 0,91. La temperatura del reactor se mantiene a 366°C. La composición orgánica bruta obtenida tiene una fórmula media de $C_2H_{2,4}Cl_{3,1}$.

25 Esta composición orgánica bruta se alimenta al reactor de segunda etapa juntamente con oxígeno y HCl. La relación molar de alimentación de compuesto orgánico bruto a oxígeno a HCl es 1 a 0,65 a 0,31 y la temperatura se

30 mantiene a 4,16 °C. Utilizando este procedimiento se ob-

295490



tiene facilmente una corriente de producto predominantemente de tricloroetileno-percloroetileno.

5 EJEMPLO 6.- El aparato descrito en el ejemplo 2 se utiliza para conducir una reacción de dos etapas para producir percloroetileno y tricloroetileno a partir de dicloruro de etileno, cloro y oxígeno. Se utiliza un aparato identico al del Ejemplo 2 como reactor de segunda etapa y se introduce un agente clorante con la alimentación orgánica.

10 Utilizando este equipo modificado, se alimentan dicloruro de etileno, cloro y oxígeno al reactor de primera etapa en una relación de alimentación molar de 1 a 0.46 a 0.54, dicloruro de etileno a cloro a oxígeno. La temperatura del reactor se mantiene a 366°C. La composición orgánica bruta obtenida tiene una fórmula media
15 de $C_2H_{2.4}Cl_{3.1}$. Este compuesto orgánico bruto se alimenta al reactor de segunda etapa juntamente con oxígeno y Cl_2 . La relación de alimentación molar de compuesto orgánico bruto a oxígeno a Cl_2 es 1 a 0.57 a 0.15 y
20 la temperatura del reactor de segunda etapa se mantiene a 4.16°C. Utilizando este procedimiento se obtiene facilmente una corriente de producto predominantemente de tricloroetileno-percloroetileno.

25 EJEMPLO 7.- El aparato descrito en el ejemplo 2 se utiliza para conducir una reacción de dos etapas para producir percloroetileno y tricloroetileno a partir de etano, HCl y oxígeno. Se utiliza un aparato identico al del ejemplo 2 como reactor de segunda etapa y se introduce un agente clorante con la alimentación orgánica.

30 Usando este equipo modificado, se alimentan etano,

295495



HCl y oxígeno al reactor de primera etapa en una relación de alimentación molar de 1 a 2,24 a 1,87, etano a HCl a oxígeno. La temperatura del reactor se mantiene a 371°C. La composición orgánica bruta obtenida tiene una fórmula media de $C_2H_{2,3}Cl_{3,1}$. Esta composición orgánica se alimenta al reactor de segunda etapa juntamente con oxígeno y HCl. La relación de alimentación molar de compuesto bruto a oxígeno a HCl es $\frac{1}{2}$ a 0,65 a 0,31 y la temperatura del reactor de segunda etapa se mantiene a 416°C. Utilizando este procedimiento se obtiene una corriente de producto predominantemente de tricloroetileno y percloroetileno.

EJEMPLO 8. - El aparato descrito en el ejemplo 2 se utiliza para conducir una reacción de dos etapas para producir percloroetileno y tricloroetileno a partir de etileno, HCl y oxígeno. Un aparato idéntico al del ejemplo 2 se utiliza como reactor de segunda etapa y se introduce un agente clorante con la alimentación orgánica.

Usando este equipo modificado, se alimentan etileno, HCl y oxígeno al reactor de primera etapa en una relación molar 1 a 2,83 a 1,65, etileno a HCl a oxígeno. La temperatura del reactor se mantiene a 366°C. La composición orgánica bruta obtenida tiene una fórmula media de $C_2H_{2,4}Cl_{3,17}$. Esta composición orgánica se alimenta al reactor de segunda etapa juntamente con oxígeno y HCl. La relación molar de alimentación de producto bruto a oxígeno a HCl es 1 a 0,65 a 0,31, y la temperatura del reactor de segunda etapa se mantiene a 416°C. Utilizando estos procedimientos se obtiene una corriente de producto predominantemente de tricloroetileno y per-

295495



cloroetileno.

Aunque el invento se ha descrito con referencia a ejemplos y realizaciones específicas, ha de entenderse desde luego que el invento no ha de estar limitado por ellos excepto en lo que aparece comprendido en las reivindicaciones que acompañan.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 13 de febrero de 1.963, y bajo el número 258.131, 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:

1ª. - Un procedimiento para la cloración de hidrocarburos alifáticos que contienen 2 átomos de carbono y sus derivados incompletamente clorados en fase gaseosa hasta un producto que contiene predominantemente percloro etileno y tricloro etileno, que comprende introducir el material a clorar, oxígeno y un agente clorante del grupo de ClH, Cl_2 o mezclas de ClH y Cl_2 en un lecho fluidizado de partículas de catalizador que contiene haluro metálico mantenido a una elevada temperatura caracterizado por emplear dos zonas, mantenida la primera zona a una

295495



temperatura entre 288°C y 399°C aproximadamente, de la cual es sacado un producto de reacción que tiene una composición media de $C_2H_xCl_y$, en que x está entre 1 y 2,8 e Y están entre 3 y 4, cuyo producto de reacción se introduce en una segunda zona de reacción mientras que se introduce dentro de la referida segunda zona suficiente oxígeno para proveer un producto de reacción de la referida segunda zona que contiene predominantemente percloro etileno y tricloro etileno.

10 2º.- Un procedimiento según reivindicación 1, caracterizado por que la segunda zona tiene una temperatura de 371°C a 443°C.

15 3º. - Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que un agente de cloración se introduce también en la segunda zona.

4º. - Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que x está entre 1,5 y 3,3 e Y está entre 2,5 y 3,5.

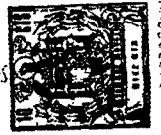
20 5º. - Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que el hidrocarburo es etileno o etano.

25 6º. - Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el derivado incompletamente clorado es dicloruro de etileno.

7º. - Un procedimiento para la cloración de hidrocarburos alifáticos que contienen 2 átomos de carbono.

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

295495



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

Madrid,

P.A. 3 ABR. 1964

Alberto de Azabara
Por Fomento

295495

MIG/. *AM-eh*