



PATENTE DE INVENCION

ICI 64/4-Case MD 16.843

300661

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la fabricación de hidrocarburos halogenados".

Solicitante:

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, Inglaterra.

Este invento se refiere a la fabricación de hidrocarburos halogenados.

En la Memoria de la solicitud de patente británica nº 23.106/62, pendiente de resolución, se describe un procedimiento para la fabricación de ha

5.

300661



- 2 -

luros orgánicos, por ejemplo cloruro de vinilo, que comprende el poner en contacto una mezcla gaseosa - constituida por una olefina, un haluro de hidrógeno y oxígeno, con un catalizador sostenido o depositado a elevada temperatura, y que comprenda un compuesto de un metal del grupo del platino, o sea un compuesto de uno de los metales platino, paladio, rodio, rutenio, osmio, e iridio.

5.

10.

15.

20.

25.

Se ha comprobado que en un proceso de esta naturaleza, la actividad del catalizador aumenta por incorporación con un compuesto de un metal del grupo del platino, o un compuesto de un metal de las tierras raras. Por actividad aumentada de los catalizadores actuales, se indica que una cantidad específica del catalizador a que este invento se refiere, proporcionará una porción más elevada de hidrocarburos halogenados, que la obtenida en condiciones de reacción análogas, cuando se utilice la misma - cantidad de catalizador que contenga platino, pero que no contenga compuesto de un metal de una tierra rara. Como variante, una cantidad inferior del catalizador de este invento, más reducida que la del catalizador no contenga compuesto de metal de tierras raras, en condiciones análogas de reacción, proporcionará cantidades análogas de hidrocarburos halogenados.

30.

De acuerdo con este invento, por tanto, se reivindica un procedimiento para la fabricación de hidrocarburos clorados, que comprende el hacer reaccionar una olefina de cloruro de hidrógeno y un -



origen de oxígeno elemental, manteniéndose la concentración de oxígeno inferior a 10% en volumen de la alimentación total, a elevada temperatura en presencia de un catalizador que contenga un compuesto de metal del grupo del platino como antes se ha definido y un compuesto de un metal de las tierras raras.

Por la denominación "un compuesto de un metal del grupo del platino"; se indica un compuesto de uno de los metales platino, paladio, rodio, rutenio e iridio. De estos el compuesto preferido, es un compuesto de platino o de rodio. Los compuestos de cualquiera de los metales de las tierras raras, por ejemplo los de números atómicos 57 a 71, pueden utilizarse en este invento. Se obtienen buenos resultados, con un compuesto de cerio, lántano, o neodimio.

Con preferencia, el compuesto del metal del grupo del platino y del metal de las tierras raras, es un haluro que corresponda al halógeno del compuesto halogenado producido. En el catalizador puede incorporarse otro compuesto de valencia variable, con preferencia, un haluro correspondiente al haluro del hidrocarburo halogenado producido. Así en la producción del cloruro de vinilo, el catalizador, adecuadamente, contiene también cloruro de cobre. La incorporación de compuestos alternativos a los de los metales indicados de valencia variable en un catalizador que contenga un compuesto de un metal del grupo del platino y un compuesto de un

300661



- 4 -

metal de las tierras raras, por ejemplo, compuestos, preferiblemente haluros, de metales alcalinos del grupo I de la Tabla Periódica, es también beneficioso. El metal alcalino preferido, es el potasio.

5. El catalizador sostenido o depositado, - puede diluirse con ulteriores cantidades de sostén o soporte sin tratar, o puede diluirse con otros materiales tales como grafito que favorecen el control del calor de la reacción. Puede usarse también una
10. capa o lecho de material regularizado, o sea una - capa o lecho en el que la relación de soporte sin - tratar o partículas de grafito a catalizador sostenido o depositado, es mayor en el extremo de entrada de la capa o lecho y disminuye desde el extremo
15. de entrada al extremo de salida del lecho o capa.

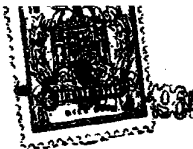
El procedimiento a que este invento se refiere, resulta especialmente aplicable a la fabricación de hidrocarburos clorados y bromados. Los -- reactivos de olefinas susceptibles de emplearse, --

20. comprenden, por ejemplo, etileno, propileno, olefinas de cadena recta y ramificada, que contenga 4 o más átomos de carbono, olefinas cíclicas tales como ciclohexeno y olefinas que contengan grupos arilo, tales como el estireno.

25. En el procedimiento de este invento, se obtienen productos distintos de las olefinas monohalogenadas. Por ejemplo, al utilizar etileno y cloruro de hidrógeno como reactivos, se producen además del cloruro de vinilo, hidrocarburos clorados, tales --

30.

300661



- 5 -

como 1:2-dicloro-etano.

Generalmente se emplean temperaturas del orden de 250°C a 550°C, aunque los límites de temperaturas especiales utilizados dependen de la olefina especial utilizada como reactivo. Por ejemplo, en la fabricación de cloruro de vinilo partiendo de etileno, se utilizan temperaturas del orden de 250°C a 500°C, con preferencia de 300°C a 450°C.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Con objeto de impedir que la reacción se desarrolle con violencia explosiva, la concentración del oxígeno elemental se mantiene por debajo del 10% por ejemplo al 6% en volumen. Un origen adecuado de oxígeno elemental, es el aire. Esto significa que la reacción se realiza en presencia de un diluyente gaseoso que puede ser, por lo menos, uno de los siguientes: nitrógeno, olefina en exceso tal como etileno y haluro de hidrógeno en exceso tal como cloruro de hidrógeno. Con preferencia, se emplea un exceso de la cantidad estequiométrica de olefina con respecto al oxígeno, y la olefina sin reaccionar se hace circular de nuevo. Con preferencia también, el procedimiento se aplica con un exceso de olefina tal como etileno, con respecto al oxígeno, de tal modo que, sobre la base de una pasada única, se consiga una conversión de etileno para todos los productos (o sea productos clorados así como CO y CO₂) inferior al 80%. Por este medio, se consigue una cantidad aumentada de producto monocloro-sustituido. Los reactivos y el diluyente, pueden mezclarse previamente antes de pasar a la zona de reacción, o -

300661

- 6 -

- 5 -



pueden introducirse directamente en la cámara de reacción, en la que se lleva a cabo el mezclado.

Los ejemplos siguientes aclaran este ejemplo sin limitarlo.

5.

EJEMPLO I

Se preparó un catalizador disolviendo 16,9 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 6,6 g de CeCl_3 en 23 ml de agua. A esta solución se le añadió una solución de 3,1 g de ácido cloroplatínico (que contenía 40% en peso) en 15 ml de agua. La solución combinada se añadió a 100 g de una alúmina activada conocida con el nombre comercial de "Actal" A (Marca Comercial Registrada) que se colocó en una cápsula de evaporación, ya la mezcla se agitó con una varilla de vidrio. La alúmina impregnada se secó a continuación calentándola 15. 18 horas a 120°C . El catalizador sostenido ó depositado, contenía por tanto 5% en peso de cobre, 1% en peso de platino y 3% en peso de cesio. El catalizador sostenido o depositado, tenía partículas de un tamaño tal que atravesaban el tamiz nº 10 y quedaban retenidas por el tamiz nº 18. La abertura o separación entre los alambres de un tamiz nº 10 es de 1,68 mm y para el tamiz de nº 18 es de 0,85 mm.

Utilizando un ensayador del catalizador, se diluyó 1 ml del catalizador con 30 ml de partículas de vidrio del mismo tamaño que la alúmina. La mezcla se colocó en un tubo de "Pyrex" ("Pyrex" es una Marca Comercial Registrada), de 19,05 mm de diámetro interior, provisto de un alojamiento para el termopar, de 6,35 mm de diámetro interno. El reac

30.



tor se conservó a una temperatura de unos 350°C y -
 por encima del catalizador calentado se hizo pasar
 una mezcla gaseosa que contenía 2,5 l/hora de etile-
 no de HCl, anhídrido, 1 l/hora de oxígeno y 8,5 l/hora
 de nitrógeno. Después de una hora aproximadamente, se
 establecieron ya las condiciones estáticas, la corriente
 de salida se sometió a análisis y se comprobó que —
 contenía

l - % en volumen

10.

$CH_2=CHCl$	3.0
$CH_2Cl.CH_2Cl$	3.5
CO	0.1
CO ₂	0.7
O ₂	1.5
HCl	19.5
C ₂ H ₄	7.8
N ₂	56.6
H ₂ O	7.3

15.

20.

En un procedimiento análogo, se obtuvieron
 resultados similares a los indicados utilizando un -
 catalizador que contenía 0,25% en peso de platino, 5%
 en peso de cobre y 3% en peso de cesio.

EJEMPLO 2

25.

En 65 ml de agua se disolvieron 16,9 de -
 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ y 6,6 g de $CeCl_3$. A esta solución se le
 añadieron 3,1 g de un ácido cloroplatinico (que con-
 tenia 40% de platino en peso), disueltos en 15 ml. de
 agua. La solución combinada se añadió a 100 g de gel
 de sílice con un tamaño de partículas comprendido en-

30.



5. tre los tamices de números 10 y 18, contenidos en una capsula de evaporización, y la mezcla se agitó con una varilla de vidrio. El gel de sílice impregnado, se secó calentando durante 18 horas a 120°C. El catalizador contenía en peso 5% de cobre, 3% de cesio y 1% de platino.

10. En este ejemplo y en los ejemplos 3 a 5 y 9 a 12 el catalizador sostenido o depositado estaba diluido con grafito de partículas del mismo tamaño. Esta capa de catalizador, tenía cuatro secciones de igual volumen. Las secciones 1ª, 2ª, y 3ª. se diluyeron con proporciones decrecientes de grafito de tal modo que contenían 10%, 30% y 70% del catalizador depositado.

15. La cuarta sección del catalizador no contenía grafito. El catalizador se colocó en un tubo "Pyrex" ("Pyrex" es una Marca Comercial Registrada) de 19,05 mm. de diámetro dotado de un alojamiento para el par termoeléctrico, de 6,35 mm. de diámetro. El tubo se calentó desde el exterior por instalación eléctrica. La temperatura del horno era de 330°C y la del punto caliente de 330 a 390°C. La mezcla de alimentación se hizo pasar a través del catalizador calentado y contenía 5 l/hora de etileno, 10 l/hora de HCl, 2 l/hora de oxígeno y 17 l/hora de nitrógeno.

20. Al cabo de una hora aproximadamente, una vez establecidas las condiciones estáticas, la corriente de gas se analizó y se comprobó que contenía

30.



% en volumen

	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	2.7
	$\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2\text{Cl}$	8.5
5.	CO	0.03
	CO_2	0.2
	O_2	0.7
10.	HCl	13.3
	C_2H_4	5.1
	N_2	58.2
	H_2O	11.3
15.		

EJEMPLO 3

Se repitió el procedimiento del ejemplo 2, excepto que en el catalizador se incorporó 1% de paladio en lugar de 1% de platino. (En la preparación del catalizador se añadieron a la solución de cloruro cúprico, 2,1 g de PdCl_2 en 10 ml. de agua y 10 ml. de HCl concentrado).

Después de alrededor de 1 hora aproximadamente, ya establecidas las condiciones estáticas, el análisis de las corrientes de gas evidenció que contenía



	<u>% en volumen</u>
	CH ₂ =CHCl 0.9
	CH ₂ Cl.CH ₂ Cl 2.5
5.	CO 0.2
	CO ₂ 0.4
	O ₂ 0.4
10.	HCl 26.8
	C ₂ H ₄ 9.1
	N ₂ 55.5
15.	H ₂ O 4.2

EJEMPLO 4

Este ejemplo se llevó a cabo para demostrar que la cantidad de cloruro de vinilo aumenta utilizando un exceso de etileno por encima de la cantidad estequiométrica con respecto al oxígeno.

El catalizador empleado era de la composición descrita en el ejemplo 2. Por encima del catalizador se hizo pasar un volumen de 2 a 10 l/hora de etileno, 10 l/hora de cloruro de hidrógeno anhidro y 1 ó 2 l/hora de oxígeno. El gas total introducido se reguló a 34 l/hora por adición a la cantidad precisa de nitrógeno.

En los ensayos 1 (a) y 1 (d), la relación molar de C₂H₄ a O₂ era de 2:1 y esto representa la cantidad estequiométrica necesaria para la reacción del



C_2H_4 , O_2 y HCl para proporcionar cloruro de vinilo.

Los resultados se indican en la tabla siguiente.

5.

Tabla I

10.

ensayo	O_2 introducido. (l/hora)	C_2H_4 introducido (l/hora)	C_2H_4 conversión a todos los productos	$CH_2=CHCl$ producido (l/hora)
1 (a)	1	2	100	0.1
1 (b)		3	70	0.4
1 (c)		5	42	0.6
1 (d)	2	4	93	0.6
1 (e)		5	68	0.7
1 (f)		10	34	1.0

15.

EJEMPLO 5

20.

Este ejemplo se realizó utilizando el procedimiento del ejemplo 1, excepto que el soporte era una tierra de diatomeas, conocida con la marca comercial "Celite".

Después de una hora aproximadamente, establecidas ya las condiciones estáticas, el análisis del producto se comprobó que era

25.

30.

3.0661-5



	<u>% en volúmen</u>
CH ₂ =CHCl	2.4
CH ₂ Cl.CH ₂ Cl	4.7
5, CO	0
CO ₂	0.2
O ₂	2.3
10, HCl	21.2
C ₂ H ₄	8.0
N ₂	53.6
H ₂ O	7.6

15.

EJEMPLO 6

20.

25.

30.

Se preparó un catalizador disolviendo 23,5 g de CeCl₃ y 10,2 g de KOl en 58 ml. de agua. La solución se añadió a 100 g de alúmina activada conocida con el nombre comercial de "Actal" (Marca Comercial Registrada) que se colocó en una cápsula de evaporación y la mezcla se agitó con una verilla de vidrio. La alúmina impregnada se secó a continuación calentandola durante 5 horas a 120°C. Luego se impregno de nuevo con una segunda solución constituida por 1,1 g de cloro-rodiate amónico (que contenía 30% de rodio) disueltos en ácido clorhídrico. La alúmina se seco a continuación durante 5 horas a 120°C. El catalizador sostenido o depositado contenía 10% en peso de cerio, 4% en peso de potasio y 0,25% en peso

300661



- 13 -

de rodio. El tamaño de partículas del catalizador era el mismo del ejemplo 1.

5. En el aparato descrito en el ejemplo 1, se colocaron 40 ml. de catalizador no diluido. La reacción se conservó a una temperatura de 400°C y la mezcla gaseosa contenía, por hora, 15,2 litros de N_2 , 8.7 litros de HCl, 4,3 litros de C_2H_4 y 1,8 litros de O_2 , por encima del catalizador calentado. Al llegar a condiciones fijas, la corriente de salida se analizó y demostro -
10. contener

	<u>% en volumen</u>
$CH_2=CHCl$	3.6
$CH_2Cl.CH_2Cl$	0.3
15. $\begin{matrix} CH & CH & Cl \\ 3 & 2 \end{matrix}$	0.02
CO	0.06
CO_2	1.92
20. O_2	1.1
HCl	24.7
C_2H_4	9.3
25. N_2	53.1
H_2O	5.9

Ejemplo 7

30. Se realizó este ejemplo utilizando el procedimiento del ejemplo 1, excepto que el catalizador



contenia 5% de cobre, 3% de lantano y 1% de platino.

Una vez conseguidas las condiciones estables de se analizó la corriente/salida y se comprobó que contenia

	<u>% en volumen</u>
5. $CH_2=CHCl$	3.0
CH_2Cl-CH_2Cl	3.8
CO	0.2
10. CO_2	0.55
O_2	1.5
HCl	18.9
15. C_2H_4	7.55
N_2	56.9
H_2O	7.6

EJEMPLO 8

20.

Este ejemplo se utilizó el procedimiento - del ejemplo 1, excepto que el catalizador tenia 5% - de cobre, 3% de neodimio, y 1% por ciento de platino

25.

Conseguidas las condiciones estables, se - analizó la corriente/salida y se comprobó que contenia

30.



% en volúmen

	CH ₂ =CHCl	2.6
	CH ₂ Cl.CH ₂ Cl	3.4
5.	CO	0.1
	CO ₂	0.5
	O ₂	2.0
10.	HCl	20.1
	C ₂ H ₄	8.4
	N ₂	56.3
15.	H ₂ O	6.6

EJEMPLO 9

20. Este ejemplo se realizó utilizando el mismo catalizador e iguales condiciones del ejemplo 2 - excepto que la introducción de producto orgánico estaba constituida por 5 litros/hora de propileno.

Después de una hora aproximadamente, conseguidas las condiciones estables, se analizó la corriente de salida y se comprobó que contenía



% en volúmen

	1:2-dicloropropano	0.5
	2- cloropropano	2.2
5.	Cloropropano	4.3
	CO	0.1
	CO ₂	0.2
10.	O ₂	3.4
	HCl	23.2
	C ₃ H ₆	8.3
	N ₂	52.6
15.	H ₂ O	5.2

EJEMPLO 10

Se realizó este ejemplo por el procedimiento del ejemplo 9, excepto que se empleó un catalizador que contenía 1% en peso de paladio, en lugar de 1% de platino (conteniendo cobre y cesio y preparado del modo descrito en el ejemplo 2).

Al cabo de uno hora, conseguidas las condiciones fijas, el análisis de la corriente de gas demostró que contenía

300661



	<u>% en volúmen</u>
	1:2-dicloropropano 1.7
	2-cloropropano 1.7
	Cloropropano 2.5
5.	CO 0.4
	CO ₂ 0.6
	O ₂ 2.7
10.	HCl 23.3
	C ₃ H ₆ 9.3
	N ₂ 52.6
15.	H ₂ O 5.2

EJEMPLO 11

Se repitió el procedimiento del ejemplo 9 excepto, que la introducción consistió en 5 l/hora - de isobuteno.

20. Transcurrida una hora aproximadamente, y con seguidas las condiciones fijas, en análisis de la corriente de gas demostró que contenía



% en volumen

	1 y 3-cloro-2-metil propenos	2.5
	cloruro terciario de butilo	4.0
5.	CO	0.3
	CO ₂	1.2
	O ₂	2.8
10.	HCl	24.3
	C ₄ H ₈	8.6
	N ₂	52.3
15.	H ₂ O	4.0

EJEMPLO 12

20. El procedimiento del ejemplo 11 se repitió exceptuando el empleo de un catalizador que contenía 1% en peso de paladio (que contenía cobre y cesio - y se preparó del modo descrito en el ejemplo 2).

Al cabo de una hora aproximadamente, conseguidas las condiciones estáticas se analizó la corriente del gas de salida demostrándose que contenía



% en volúmen

	1 y 3-cloro-2-metil propenos	1.5
	Cloruro terciario de butilo	3.3
5.	CO	0.3.
	CO ₂	1.8
	O ₂	3.0
10.	HCl	5.4
	C ₄ H ₈	9.7
	N ₂	51.4
15.	H ₂ O	3.6

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento -

20. corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 5 de junio de 1.963 y bajo el -

25. número 22322/63, acogiendo por tanto a los beneficios que conceden los convenios internacionales en -

30. vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita la Patente de Invención por 20 años en España sobre: "Procedimiento -



para la fabricación de hidrocarburos halogenados"; -
caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para la fabricación de hidrocarburos halogenados, caracterizado porque comprende el hacer reaccionar una olefina con haluro de hidrógeno y un origen de oxígeno elemental, la concentración de oxígeno se mantiene por debajo del 10% en volumen del total de gases introducidos a temperatura elevada, en presencia de un catalizador que contenga un compuesto de un metal del grupo del platino, como se ha definido anteriormente, y un compuesto de un metal de las tierras raras.

15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto del metal del grupo de platino es platino:

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto del metal del grupo del platino es rodio.

20. 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de un metal de las tierras raras, es un compuesto de cerio, lantano o neodimio.

25. 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se incorpora en el catalizador otro compuesto de un metal de valencia variable.

6ª.- Procedimiento según reivindicación 5 caracterizado porque el metal de valencia variable es cobre.

30. 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las



reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se incorpora en el catalizador un compuesto de un metal alcalino del grupo 1 de la Tabla Periódica, con preferencia potasio.

5.

8^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los compuestos catalíticos empleados son haluros correspondientes al halógeno de los hidrocarburos halogenados que se preparen.

10.

9^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador se diluye con nuevas cantidades de un material de soporte, o se diluye con otros materiales - como grafito que ayudan a controlar el calor de la reacción.

15.

10^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se emplea una capa de material graduado de catalizador.

20.

11^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura de reacción empleada es del orden de 250°C a 550°C.

25.

12^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizadas porque la olefina es propileno.

30.

13^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizadas porque la olefina es una olefina de cadena lineal o ramificada, que contiene 4 átomos de carbono o más.

14^a.- Procedimiento según cualquiera de las



reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la olefina es una olefina cíclica tal como el ciclohexano.

5. 15ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la olefina es una que contenga un grupo arilo, tal como el estireno.

10. 16ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un diluyente gaseoso que es por lo menos uno de los siguientes: nitrógeno, olefina en exceso, haluro de hidrógeno en exceso.

15. 17ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque la olefina de reacción es etileno y la temperatura de reacción empleada es del orden de 250°C a 500°C, con preferencia de 300 a 450°C.

20. 18ª.- Procedimiento según reivindicación 17 caracterizado porque se emplea un exceso de olefina de reacción con respecto al oxígeno, y la olefina sin reaccionar se hace circular de nuevo.

25. 19ª.- Procedimiento según reivindicaciones 17 y 18, caracterizado porque el proceso se realiza con exceso de etileno con respecto al oxígeno, de tal modo que se consigue, en una simple pasada, una conversión de etileno en todos los productos, (o sea productos clorados así como CO y CO₂ de menos del 80%.

30. 20ª.- Procedimiento para la fabricación de hidrocarburos halogenados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de VEINTITRES Hojas es-

- 23 -

3 0661



1934

critas a máquina por una sola cara.

Madrid 6/5 JUN 1934

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

L. C. ...
R. D. ...

[Large handwritten signature or scribble]