

315225



1965

315225

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

a favor de:

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

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE 1,2-DICLORETANO".

-----

Memoria descriptiva

El 1,2-dicloreto se obtiene industrialmente por adición de cloro a etileno. Puede producirse además por la acción de cloruro de hidrógeno y oxígeno sobre etileno en presencia de catalizadores que contengan cobre y/o compuestos de cobre. Pueden alcanzarse entonces sin inconveniente rendimientos de 90% referidos al etileno empleado.

Se ha descubierto ahora que puede prepararse 1,2-dicloreto



315225

10 no a partir de etileno, cloruro de hidrógeno y oxígeno si la  
reacción se lleva a cabo en presencia de telurio y/o compues-  
tos de telurio en calidad de catalizadores.

15 Como catalizadores se emplean telurio elemental o uno o  
varios compuestos de telurio. Los compuestos de telurio pueden  
contener el telurio en cualquier grado de valencia. Se prefie-  
ren los compuestos que son fácilmente accesibles industrial-  
mente, en especial los del telurio de valencia IV, como óxido  
de telurio-(IV), cloruro de telurio-(IV) u oxiclорuro de telurio  
-(IV). Pero también resultan apropiados los compuestos de te-  
lurio de valencia-II, como óxido de telurio-(II), y cloruro de  
20 telurio-(II) y, además, nitratos de telurio, teluritos y telu-  
ratos, en especial los teluritos y teluratos alcalinos y las  
mezclas de los citados compuestos. También pueden emplearse  
mezclas de telurio elemental y compuestos de telurio. Para la  
actividad catalítica del catalizador no es decisivo que se  
emplee telurio elemental o compuestos de telurio.

25 Adecuadamente se emplea el catalizador que contiene te-  
lurio libre y/o combinado sobre o junto con materiales porta-  
dores inertes, por ejemplo, óxido de aluminio, silicato de  
aluminio, gel de sílice, piedra pómez, amianto, feldespato,  
arenisca, arcilla, zeolita, carbón o carburo de silicio. Pa-  
30 ra la fabricación del sistema consistente en el catalizador  
y el portador, se mezcla ventajosamente una solución que con-  
tiene telurio, por ejemplo una solución clorhídrica de cloru-  
ro de telurio-(IV), con un portador de los citados y se evapo-  
ra la mezcla hasta sequedad. El catalizador así obtenido,  
35 que contiene el telurio sustancialmente en forma combinada, se

315225 17



40 puede emplear directamente para la reacción. Pero también  
puede someterse a una operación de reducción por ejemplo,  
con hidrógeno, dióxido de azufre u otros agentes de acción  
reductora, siendo transformados los compuestos de telurio a la  
forma de telurio elemental. En lugar de soluciones de cloruro  
de telurio-(IV) se pueden aplicar sobre el portador también,  
naturalmente soluciones de otros compuestos de telurio, por  
ejemplo soluciones acuosas de teluritos alcalinos, telura-  
45 tos alcalinos o nitratos de telurio. En la mayoría de los ca-  
sos, indiferentemente de si se ha empleado telurio elemental  
o un compuesto de telurio, después de cierto tiempo de marcha  
de la reacción, se tiene una mezcla de telurio elemental y  
telurio combinado. La presencia de selenio en el catalizador  
es inofensiva para la reacción.

50 Adecuadamente, se ajusta el contenido del sistema cata-  
lizador-portador en telurio o en compuestos de telurio de mo-  
do que el sistema contenga entre 0,5 y 20% en peso de telurio.  
Sin embargo, el procedimiento puede llevarse a cabo sin in-  
conveniente también con concentraciones de telurio más bajas  
55 o más altas.

Evidentemente, el catalizador puede utilizarse también  
sin material portador, por ejemplo, en forma de polvo de te-  
lurio metálico o en forma de dióxido de telurio. Finalmente se  
pueden emplear también soluciones de catalizador, por ejemplo,  
60 soluciones acuosas clorhídricas de telurio.

Finalmente, al emplear un catalizador sólido, se puede  
rodear también el mismo con medios disolventes que aumentan  
la concentración de uno o más participantes de la reacción



315225

65 en la cámara de reacción. Así, por ejemplo, se puede relle-  
nar con un hidrocarburo clorado líquido el reactor lleno  
con el catalizador, consiguiéndose con ello elevadas concen-  
traciones de etileno disuelto en el reactor.

70 Las materias de partida etileno, oxígeno y cloruro de  
hidrógeno, se emplean convenientemente como mezcla de gases.  
La mezcla de gases puede contener, además de los tres reac-  
cionantes, también gases inertes para la reacción, por ejem-  
plo, parafinas, nitrógeno, gases nobles, vapor de agua, hi-  
drocarburos clorados, como cloruro de metilo o cloruro de  
etilo, así como dióxido de carbono. En especial, el oxígeno  
75 necesario puede emplearse en forma de aire y el necesario  
cloruro de hidrógeno puede serlo en forma de vapores de áci-  
do clorhídrico acuoso. Caso de que se quiera emplear ácido  
clorhídrico acuoso como material de partida, también puede  
éste conducirse en forma líquida al catalizador.

80 En detalle, se procede adecuadamente de modo que los  
reaccionantes sean conducidos a través de un tubo lleno del  
catalizador; la mezcla gaseosa, al extremo de la zona de reac-  
ción sea libertada de los productos de la reacción eventual-  
mente por condensación parcial, o por lavado escalonado, y  
85 los componentes que no hayan reaccionado pueden devolverse a  
la zona de la reacción.

Adecuadamente se trabaja a temperaturas entre 100 y 350°C,  
pero también es posible trabajar fuera de estos límites. El  
empleo de presión es adecuado en muchos casos. Sin embargo,  
90 también a la presión normal pueden alcanzarse buenos índices

315225



de transformación. En general, se trabaja a presiones de hasta 10 atm en vista de los conocidos límites explosivos de las mezclas de gases empleadas. No obstante, en algunos casos pueden emplearse también presiones mayores, por ejemplo, de 20 atm.

Los límites explosivos de las mezclas gaseosas influyen también sobre las relaciones de mezcla que han de seleccionarse de los reaccionantes. En general, se trabaja, por tanto, con etileno en exceso. Sin embargo, se pueden emplear también mezclas estequiométricas y, finalmente, se puede emplear también el oxígeno y/o el cloruro de hidrógeno en exceso respecto al etileno.

La elaboración de la mezcla de reacción se lleva a cabo según métodos conocidos. Los productos principales del procedimiento son 1,2-dicloroetano y agua. Además de ellos se obtienen pequeñas cantidades de cloruro de vinilo, cloruro de etilo, dióxido de carbono y trazas de etilenos clorados superiores y 1,1-dicloroetano. Las temperaturas crecientes de la reacción favorecen en general la formación de cloruro de vinilo. El cloruro de etilo que, probablemente se produce por la adición de cloruro de hidrógeno a etileno en el reactor, puede también, en las condiciones de la reacción, ser disociado posteriormente en cloruro de hidrógeno y etileno. Por consiguiente, es conveniente devolver a la zona de la reacción el cloruro de etilo eventualmente obtenido.

La ventaja del empleo de catalizadores que contienen telurio frente a los catalizadores de cobre técnicamente conocidos, consiste en la selectividad sustancialmente mejor en la

315225<sub>17</sub>



120 formación del 1,2-dicloreetano. En condiciones comparables, el  
rendimiento es mayor cuando se emplea un catalizador que con-  
tiene telurio.

El invento será explicado por medio de los siguientes  
ejemplos:

Ejemplo 1

125 150 c.c. de óxido de aluminio en forma de bolas de 6 mm.  
de diámetro se evaporan a sequedad, junto con una solución de  
8 g de dióxido de telurio, en 150 c.c. de ácido clorhídrico  
semiconcentrado. El producto, para la reducción del compues-  
to de telurio-(IV) a telurio elemental, se trata durante 12  
130 horas a 20°C con dióxido de azufre.

Con el catalizador terminado se llena un tubo de reac-  
ción de 18 mm., de diámetro y, a presión normal y 200°C.,  
se carga por hora con una mezcla gaseosa consistente en 45  
litros normales de etileno, 10 litros normales de oxígeno  
135 y 10 litros normales de cloruro de hidrógeno. A la salida  
del reactor se enfría la mezcla gaseosa, resultando por ho-  
ra 4 g de 1,2-dicloreetano junto con 1 g aproximadamente de  
ácido clorhídrico acuoso. El gas residual que abandona el  
enfriador contiene 0,05% en volumen de cloruro de vinilo,  
140 0,02% en volumen de cloruro de etilo, 0,05% en volumen de  
dióxido de carbono y otro 0,05% en volumen de 1,2-diclore-  
etano, así como trazas de 1,1-dicloreetano. El índice de  
transformación en 1,2-dicloreetano asciende, por tanto, a  
20% aproximadamente.

145 Al final del ensayo el catalizador, además de telurio  
elemental, contiene también un compuesto de telurio-(IV) so-

315225



luble en ácido clorhídrico acuoso.

Ejemplo 2

150 17 g de cloruro de cobre-(II) (= 0,1 mol) en 200 ml de ácido clorhídrico 2N y 16 g de dióxido de telurio (= 0,1 mol) en 200 ml de ácido clorhídrico 5N reciben cada uno la adición de 200 c.c. (volumen aparente) de silicato de aluminio (bentonita) en forma de bolas de 5 mm., de diámetro. Ambas mezclas se evaporan a sequedad en el evaporador rotatorio.

155 Con los catalizadores terminados se llenan sendos tubos de reacción de 25 mm. de diámetro interior. A presión normal y 225°C. se dirigen a través de cada tubo, por hora, 30 litros normales de una mezcla gaseosa de 60% en volumen de etileno y 20% en volumen de cada uno, cloruro de hidrógeno y oxígeno. Al extremo del tubo se enfrían las mezclas gaseosas a +50°C., separándose ácido clorhídrico acuoso por condensación. Los gases residuales son enfriados a -60°C. Los condensados que se obtienen entonces, después de calentar a temperatura ambiente, se secan con cloruro de calcio y se analizan.

165 Los resultados analíticos se han resumido en la Tabla. Muestran la superioridad del catalizador de telurio frente al conocido catalizador de cobre, en especial la obtención de porcentajes sensiblemente menores de etilenos y metanos conteniendo un número más grande de átomos de cloro.

315225

17



170

T a b l a

Comparación de los rendimientos en la reacción de etileno, oxígeno y cloruro de hidrógeno según el ejemplo 2.

Sustancia	% en peso en el condensado seco al emplear catalizador de telurio	catalizador de cobre
175 Cloruro de vinilo	0,05	0,2
Cloruro de etilo	0,2	0,6
1,1-dicloretileno	0,01	0,05
1,2-dicloretileno (trans)	0,05	0,2
180 1,2-dicloretileno (cis)	0,01	0,5
1,1-dicloreetano	0,02	0,05
1,2-dicloreetano	99,5	98,0
tricloretileno	0,05	0,1
185 cloruro de metilo	0,01	0,01
cloruro de metileno	0,01	0,01
cloroformo	0,01	0,1
tetracloruro de carbono	0,01	0,1
Suma	99,93	99,92

190

Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el 14 de Julio de 1.964 bajo el número F 43 432 IVb/12 o, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

R E I V I N D I C A C I O N E S

195

1). Un procedimiento para la fabricación de 1,2-dicloreetano a partir de etileno, cloruro de hidrógeno y oxígeno en presencia

31522575



de catalizadores, caracterizado porque se emplean catalizadores que contienen telurio en forma elemental y/o combinada.

200 2). Un procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque el telurio y/o los compuestos de telurio son aplicados sobre un material portador.

3). "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE 1,2-DICLORETANO".

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

Madrid, 10 de Julio de 1965,