

21 JUL 1965

P. - 29.693

File Princeton 208.1
Spain



315622

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

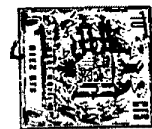
a nombre de PRINCETON CHEMICAL RESEARCH, INC., entidad nor-
teamericana, establecida en P.O. Box 652, Princeton, Nueva
Jersey, Estados Unidos de América, por:

"PROCEDIMIENTO PARA CONVERTIR CATALITICAMENTE ETANO EN CLO-
RURO DE VINILO".-

La presente invención se refiere a la conversión ca-
talítica de etano en cloruro de vinilo.

El cloruro de vinilo se puede producir por una reac-
ción catalítica que implica el uso de acetileno y cloruro
5 de hidrógeno, o por pirólisis de dicloruro de etileno que,
a su vez, se puede producir por reacción entre etileno y -
cloro.

También se ha propuesto la producción de cloruro de
vinilo por oxiclорación de etano, usando un catalizador ti-
10 po Deacon, y sobre todo un catalizador de cloruro de cobre



depositado sobre un soporte. Sin embargo, estos catalizadores solo tienen generalmente una vida limitada a las temperaturas de reacción necesarias, y el rendimiento de cloruro de vinilo bajo las condiciones de reacción indicadas es relativamente bajo.

Se ha propuesto además la deshidrogenación de hidrocarburos saturados, o de hidrocarburos saturados clorados, usando diversos tipos de catalizadores de deshidrogenación y pequeñas cantidades de cloruro de hidrógeno, y, desde luego, es conocida la cloración de hidrocarburos insaturados, tales como olefinas.

Sin embargo, las condiciones de reacción que favorecen la deshidrogenación no favorecen generalmente la cloración, y viceversa. Además, una reacción de cloración transcurre generalmente con formación de cantidades sustanciales de productos policlorados.

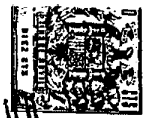
un objeto de la presente invención es un procedimiento catalítico mejorado para convertir etano, con gran rendimiento de cloruro de vinilo.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento catalítico para convertir etano en cloruro de vinilo, sin formación sustancial de productos policlorados, es decir, compuestos que tienen más de un átomo de cloro.

Estos y otros objetos serán evidentes por la descripción siguiente.

Se ha descubierto que el etano se puede convertir con eficacia en cloruro de vinilo, en una reacción de oxidación catalítica, si se usa vapor de agua, cloro y oxígeno en relaciones específicamente controladas. Según la presente invención, el etano se hace reaccionar con cloro y oxígeno a

21 35



una temperatura comprendida aproximadamente entre 500 y --
7502 C, y preferiblemente aproximadamente entre 550 y 6752
C, en presencia de un catalizador de oxidación, añadiéndose
se el cloro en cantidad de al menos 1 átomo gramo por mol
5 de etano, añadiéndose el oxígeno en cantidad de no más de
1 mol de oxígeno por átomo gramo de cloro, y añadiéndose -
agua en cantidad de al menos 2 moles por mol de etano.

El cloro se añade generalmente en forma de cloruro -
de hidrógeno. Sin embargo, el cloro se puede introducir en
10 la zona de reacción como Cl_2 o como dicloruro de etileno,
o como cualquier mezcla de los mismos entre sí y/o con HCl.
Como se verá más adelante, un procedimiento de la presente
invención implica la recirculación de una corriente de pro
ducto como dicloruro de etileno. Como se ha mencionado, se
15 ha de utilizar al menos 1 átomo gramo de cloro por mol de
etano, estando la cantidad de cloro comprendida generalmen
te entre 1 y 7,5 átomos gramo de cloro por mol de etano, y
preferiblemente entre 1,5 y 5 átomos gramo de cloro por --
mol de etano.

20 Cuando se describen las relaciones antes discutidas,
el cloro es un cloro que se considera disponible para la -
reacción de oxiclорación. Desde luego, todo el cloro proce
cente del HCl y Cl_2 está disponible, pero en el caso del -
dicloruro de etileno introducido sólo se considera disponi
25 ble un átomo por molécula. Tal como se usa en las reivindi
caciones, en el término "cloro disponible" sólo se incluye
un átomo de cloro por molécula de dicloruro de etileno.

El oxígeno se añade convenientemente en forma de ai-
re, aunque se puede usar oxígeno elemental más concentrado
30 y generalmente debe estar presente en cantidad de 0,5 a 6



moles de oxígeno por mol de etano, aunque, como se ha mencionado, es importante que el límite superior de la cantidad de oxígeno se controle en relación con la cantidad de cloro, de forma que no se sobrepase la relación entre oxígeno y cloro disponible antes definida.

Como catalizadores que actúan en el procedimiento de la presente invención, se pueden mencionar particularmente los compuestos inorgánicos de metales multivalentes, que contienen oxígeno. Entre tales compuestos, no sólo se incluyen los simples óxidos, sino también los oxiclорuros y similares. Los catalizadores se pueden introducir inicialmente en forma de compuestos que contienen oxígeno, tales como carbonatos, nitratos, fosfatos, hidróxidos o similares, y, así, en la zona de reacción puede haber también presentes compuestos inorgánicos resultantes de esta forma de introducción. Así, por ejemplo, puede haber fosfatos metálicos presentes en la zona de reacción cuando el catalizador se carga, por ejemplo, en forma de un fosfato tal como fosfato de hierro. Tal como se define en las reivindicaciones, en el término "óxido metálico multivalente" no sólo se incluyen los simples óxidos, oxiclорuros y similares, sino también compuestos inorgánicos más complicados que contienen oxígeno, incluyendo aquellos que se pueden formar in situ, tal como, por ejemplo, a partir de tales compuestos inorgánicos que contienen oxígeno combinado.

En un gran grupo de tales metales multivalentes, adecuados para preparar los catalizadores útiles según la presente invención, se incluyen los metales multivalentes seleccionados de los grupos IV B, V B, VI B, VII B, VIII, IV A, V A, y VI A, y de la serie de los lantánidos. Como ejemplos



Durante este procedimiento se depositan sobre el soporte los catalizadores, que ya están listos para su uso, tal como en un reactor de lecho fijo. Se pueden emplear -- otras formas de catalizadores y métodos de poner los reac-
5 cionantes en contacto con el mismo, tal como las técnicas de lecho fluidizado, usando un catalizador finamente dividido, un lecho de partículas catalíticas que fluyen por -- gravedad, o similares. Bajo las condiciones de reacción, - el tiempo de contacto entre los reaccionantes y el catali-
10 zador puede variar aproximadamente entre 0,1 y 10 seg. En algunos casos, al menos uno de los componentes catalíticos puede estar en estado fundido, tal como cuando se emplea - una cantidad apreciable de cloruro de litio a las mayores - temperaturas de reacción.

15 Los compuestos activadores, tal como los óxidos, se pueden añadir de forma bien conocida, tal como, por ejem- plo, añadiendo una sal soluble que se descompone y convier- te en el óxido, como se ha indicado antes. También se pue- den usar otras técnicas, tal como la impregnación. La rela-
20 ción relativa en peso entre activador y componente de óxi- do multivalente puede variar entre límites muy amplios, y han resultado ser eficaces cantidades tan pequeñas como 1% en peso. Como alternativa, los activadores pueden consti- tuir la parte predominante, en peso, del catalizador.

25 Un catalizador preferido según la presente invención es el óxido de hierro, que se puede usar como tal, como -- óxido de metal multivalente, o que se puede usar en combi- nación con otros óxidos o compuestos de metal multivalente. Para mayor conveniencia, el óxido de hierro se activa con -
30 un activador, como se ha expuesto antes, y especialmente el



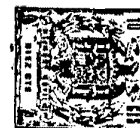
óxido de litio o cloruro de litio.

También se pueden mencionar los óxidos metálicos de cerio y manganeso como buenos catalizadores de oxidación.

Aunque se ha propuesto la utilización de vapor de -
5 agua como refrigerador y/o diluyente, el uso de agua en -
algunas reacciones de deshidrogenación, según el presente
procedimiento, en las cantidades especificadas, sirve co-
mo componente activo y esencial para control de la reac-
ción. Se cree que, entre otras cosas, el agua controla la
10 cantidad de cloruro metálico que se puede formar sobre la
superficie del catalizador, manteniendo así una larga vi-
da del catalizador, y controlando la actividad catalítica
con el fin de favorecer la doble reacción deseada. La can-
tidad preferida de agua añadida está comprendida aproxima-
15 damente entre 2 y 20 moles por mol de etano.

Desde luego, el agua se convierte en vapor de agua durante la reacción, e inicialmente se puede introducir - en forma líquida, sólida o de vapor.

Se ha descubierto que el uso del agua añadida en la
20 cantidad aquí especificada permite cargar cualquiera de -
los catalizadores, si se desea, en forma de un cloruro vo-
látil, tal como FeCl_3 , ya que se ha descubierto que el --
agua en tal cantidad convierte en la zona de reacción al
 FeCl_3 en un estado al menos parcialmente oxidado, que no
25 es fácilmente volátil. Más importante, en contraste con -
los procedimientos de la técnica anterior, el uso de agua
en la cantidad especificada evita la conversión de los ca-
talizadores de oxidación, tal como el óxido de hierro, en
un cloruro volátil, que se pierde fácilmente de la zona -
30 de reacción.



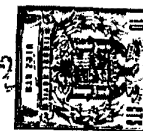
La reacción se puede efectuar a presión normal, sub-atmosférica o superatmosférica, tal como, por ejemplo, a presiones que ascienden hasta 27 atm. abs., aunque son ventajosas las presiones comprendidas aproximadamente entre -
5 3,4 y 17 atm. abs.

El cloruro de hidrógeno, cloro o mezcla de los mismos se añade preferiblemente con la alimentación de reaccionantes, tal como en el gas que contiene oxígeno. Si se desea, una parte de este gas se puede inyectar en el reactor por una posición aguas abajo del punto de introducción de la alimentación de etano. Análogamente, la alimentación de etano se puede dividir en varias corrientes.
10

Además de cloruro de vinilo, se produce etileno como producto. Este etileno se puede separar como material de alta pureza, que es adecuado para producción de polímero o para otras necesidades.
15

Además de cloruro de vinilo y etileno, se pueden producir cloruro de etilo, cloruro de metilo, acetileno y óxidos de carbono como productos secundarios. El cloruro de etilo, para mayor conveniencia, se puede recircular al procedimiento, y el acetileno se puede hidrogenar selectivamente a etileno, con el fin de mejorar el rendimiento global de etileno, o se puede eliminar, tal como, por ejemplo, -- por absorción con hidróxido cuproso/amónico.
20

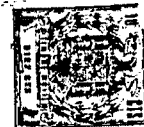
Si se desea aumentar el rendimiento de cloruro de etilo respecto al rendimiento de cloruro de vinilo, se puede conseguir por disminución de la temperatura, y, en general, una temperatura aproximadamente de 50 a 100°C por debajo de la temperatura óptima de trabajo para cloruro de vinilo, hará que aumente el rendimiento de cloruro de etilo.
25
30



Como se ha mencionado, el cloruro de etilo, se puede recircular al procedimiento para su conversión en cloruro de vinilo y la parte principal de la alimentación al reactor puede estar constituida por cloruro de etilo. Cuando -
5 se usan mayores cantidades de cloruro de etilo en la alimentación, se debe usar en general una temperatura de reacción ligeramente menor que cuando sólo se utiliza etano.

Según otra realización de la presente invención, el etileno producido en la reacción, una vez separado del cloruro de vinilo, se convierte en cloruro de etilo o dicloruro de etileno, y se recircula al procedimiento, con el fin de aumentar el rendimiento de cloruro de vinilo. Según una forma de trabajar, la corriente de producto procedente del reactor se trata en un absorbedor con un disolvente --
10 adecuado para la recuperación de hidrocarburos clorados, y el gas residual, que contiene etileno diluido, se oxiclora para producir dicloruro de etileno, que se separa por destilación y se recircula.

Más específicamente, se enfría la corriente del reactor, y el agua y cloruro de hidrógeno se eliminan por condensación. El cloruro de hidrógeno y dióxido de carbono residuales se eliminan por lavado con soluciones alcalinas -
20 tales como etanolaminas, NH_3 o carbonatos. Después se comprime el gas del reactor, y se lava para eliminar los hidrocarburos clorados. Son adecuados el dicloroetileno, tricloroetileno, tetracloroetano y otros disolventes. Para la separación de cloruro de vinilo son adecuadas las condiciones de absorción a aproximadamente de 3,4 a 6,8 atm. y cerca de 02 C. Después se bombea el disolvente a una torre de separa
25 ción, donde se recuperan los productos clorados por calenta
30



miento del disolvente. El disolvente sometido a separación se enfría y recircula al absorbedor. Los productos clorados se separan y purifican en una serie de torres de destilación. En la primera torre se producen unas colas de cloruro de etilo, adecuadas para ser recirculadas al reactor principal. En la segunda torre se separan unas cabezas mixtas de cloruro de vinilo y cloruro de metilo. Se producen unas colas de cloruro de vinilo, adecuadas para su purificación adicional, inhibición y almacenamiento.

10 La corriente, que contiene etileno, que sale del lavador de hidrocarburos clorados se hace reaccionar para que produzca dicloruro de etileno. Cuando se dispone de cloro, esta reacción se efectúa convenientemente a aproximadamente de 25 a 40°C, en un disolvente líquido tal como dicloruro de etileno, con catalizador de $FeCl_3$. Como alternativa, la cloración se puede efectuar en fase vapor, a aproximadamente de 100 a 200°C, usando una variedad de catalizadores, incluyendo Fe_2O_3 .

20 En ausencia de cloro, se puede hacer reaccionar cloruro de hidrógeno, en presencia de oxígeno, con la corriente de etileno, sobre un catalizador de oxiclорación tal como cloruro de cobre/cloruro potásico, o similar, para producir dicloruro de etileno. Se pueden usar temperaturas de -250 a -150°C. Son adecuados los reactores de lecho fijo y -
25 fluido. Cuando se practica la oxiclорación, las trazas residuales de cloruro de hidrógeno se separan por lavado.

El dicloruro de etileno crudo se condensa y separa fácilmente de los diluyentes (nitrógeno, trazas de metano, etc.). Se purifica por destilación, y se puede recircular al reactor principal, con la alimentación de etano, cloru-

30



ro de hidrógeno (o cloro), agua, gas que contiene oxígeno y cualquier cloruro de etilo recirculado. En el reactor, a -- de 500 a aproximadamente 675°C, el etano se convierte en -- cloruro de vinilo y etileno, y el dicloruro de etileno se --
5 piroliza a cloruro de vinilo y cloruro de hidrógeno. Este -- cloruro de hidrógeno sirve convenientemente como fuente de cloro para la reacción catalítica de etano a cloruro de vinilo.

La relación entre etano y dicloruro de etileno recirculado puede variar en un intervalo muy amplio. Así, se pue
10 den alimentar al reactor principal tan poco como 1 mol de etano por aproximadamente cada 10 moles de dicloruro de etileno recirculado. Por cada mol de dicloruro de etileno recirculado se pueden introducir tanto como 10 o más moles de
15 etano. Como alternativa, si se dispone de una unidad de pirólisis de dicloruro de etileno, se puede pirrolizar independientemente el dicloruro de etileno, y se puede recircular al reactor principal el cloruro de hidrógeno. Sin embargo, es ventajoso efectuar la pirólisis en el reactor principal,
20 para evitar la necesidad de recircular por separado el cloruro de hidrógeno. Una ventaja adicional es que la reacción de pirólisis del dicloruro de etileno es endotérmica y, en consecuencia, se efectúa una reducción de la naturaleza exotérmica global de la reacción.

Según otra forma de funcionamiento, la corriente de -
25 producto procedente del reactor se trata para separar HCl residual, el cloruro de vinilo y otros hidrocarburos clorados se separan por absorción, utilizando un disolvente adecuado, y el gas residual, que contiene etileno, se trata pa
30 ra eliminar el agua. Después se añade cloruro de hidrógeno,

315622



para acercar a 1 la relación entre cloruro de hidrógeno y -
etileno, y se clorhidrata el etileno a cloruro de etilo, se
recupera el cloruro de etilo y se recircula al procedimien-
to.

5 Más específicamente, la condensación de agua y cloru-
ro de hidrógeno, la eliminación de dióxido de carbono, y la
recuperación y purificación de productos clorados se pueden
efectuar de la forma antes descrita en relación con la con-
versión de etileno en dicloruro de etileno y la recircula--
10 ción.

La corriente, que contiene etileno, procedente del se-
parador, se seca y comprime, con un ligero exceso de cloru-
ro de hidrógeno, hasta aproximadamente de 5,1 a 20,4 atm. y
se hace reaccionar sobre una variedad de catalizadores, a -
15 de 100 a 250°C, para producir cloruro de etilo. Entre los -
catalizadores que son útiles se encuentran los cloruros de
cinc y cobre, cloruro de cinc sobre carbón, soportes impreg-
nados con cloruro férrico así como una variedad de otros ca-
talizadores. Con algunas clases de catalizadores se ha de -
20 evitar el secado total de los gases de alimentación del re-
actor. Aproximadamente de 10 a 20% de humedad en la alimen-
tación refuerza la estabilidad de estos catalizadores.

Se recupera cloruro de etilo del producto del reactor;
se libera de fracciones ligeras, y se purifica en un tren de
25 columnas de destilación. El cloruro de etilo purificado se -
bombee al reactor principal y se introduce con etano de repo-
sición. También es factible efectuar la reacción principal,
conversión de etano, así como la de cloruro de etilo a cloru-
ro de vinilo, bajo presión de hasta aproximadamente 27 atm.

30 También se puede enfriar la corriente producto de la -



reacción según la presente invención, y hacer pasar la misma a un reactor de cloración en el que se adiciona selectivamente cloro al etileno, teniendo lugar poca cloración del cloruro de vinilo. El cloro se adiciona al etileno con grandes rendimientos sobre catalizadores tales como catalizadores que contienen hierro o cobre, produciendo dicloruro de etileno que se puede pirolizar fácilmente para producir cloruro de vinilo. El dicloruro de etileno producido por la reacción de cloración del etileno se puede separar fácilmente de la mezcla gaseosa, debido a su alto punto de ebullición, y sirve como fuente de tanto cloruro de vinilo como cloruro de hidrógeno en el reactor principal que se puede recircular.

En cualquier caso, cuando se recircula el producto diclorado, este se puede utilizar como fuente al menos parcial del cloruro de hidrógeno para la reacción principal, según la presente invención.

Los siguientes ejemplos se presentan a título de ilustración y no de limitación.

20

Ejemplo 1

Unos gránulos de óxido de aluminio (Alundum) (3,3 mm) se empaparon durante la noche en ácido clorhídrico concentrado, después se lavaron con agua destilada y se secaron a 105°C. En un vaso de 500 ml se añadieron 49,5 g de nitrato cérico, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, con 1,84 g de hidróxido de litio monohidrato a 100 ml de agua destilada. Se añadió una carga de 115 g de Alundum lavado con ácido. Se calentó la solución, y se continuó el calentamiento hasta sequedad, con agitación. Los gránulos de Alundum tenían un color amarillo

30

315622



claro, y contenían 14,4% de productos activos. La composición calculada para el catalizador fué 90% de CeO_2 + 2% de Li_2O .

5 El catalizador se cargó en forma de lecho fijo, hasta una altura de 50 cm, en un reactor tubular de 25 cm de diámetro, hecho de vidrio de sílice ("Vycor", de Corning - Glass Works). El reactor tubular se montó en un horno tubular de combustión (de Hevi-Duty Electric Company). El horno
10 consiste en varios elementos eléctricos de calentamiento - montados en forma que rodean a un reactor tubular central. La temperatura del catalizador se midió mediante un alojamiento y termopar axial, que se conectó a un dispositivo - de control de temperatura Pyr-O-Vane (Minneapolis-Honeywell Regulator Company). El dispositivo de control sirvió para
15 reducir la entrada de calor al horno, cuando se sobrepasaba la temperatura de control.

Los gases de alimentación se introdujeron en el sistema a partir de botellas de gas. Los caudales se midieron usando medidores capilares de caudal. El etano, HCl , aire
20 y vapor de agua se hicieron pasar a través del tubo a presión normal. El caudal de etano fue de 0,25 moléculas-gramo /hora.

La temperatura de sobrecalentamiento local axial se mantuvo tal como se indica en la tabla siguiente I, y la
25 relación molar de cloruro de hidrógeno, oxígeno, etano, y vapor de agua se hizo variar como se indica en la tabla I.

En general, el análisis de los productos se hizo por cromatografía en fase vapor, usando varias columnas distintas para identificar y determinar la cantidad de cada
30 producto. Periódicamente se lavó el gas de cola, para separar



el CO_2 y HCl , y después se sometió a absorción con un disolvente, para recuperar cloruro de vinilo y cloruro de metilo. Estos componentes se separaron por destilación, y el cloruro de vinilo se purificó por tratamiento con gránulos álcali cáustico sólido.

Los resultados obtenidos se indican en la Tabla I.

TABLA I

Temp °C	Relación molar de alimentación				Conv. de C_2H_6 %	Selectividad, %			
	HCl	O_2	C_2H_6	vapor de agua		Cloruro de vini lo	Eti- leno CO_2	+ Cloru ro de etilo	%
650	3	1	1	6,2	93,5	21,4	54,2	9,2	3,6
	3	2	1	2,5	98,5	26,1	43,4	10,1	5,9

15

* Conversión son los moles de etano convertidos en productos por cada mol de etano introducido en el reactor.

** Selectividad para producir el producto A son los moles de etano convertidos en producto A por cada mol de etano convertido en productos.

20

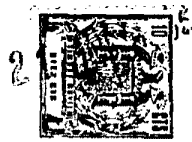
Ejemplo 2

Se preparó un catalizador de óxido de hierro/óxido de litio ($95\% \text{Fe}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Li}_2\text{O}$) sobre Alundum, usando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y LiNO_3 de forma análoga a la esquematizada en el Ejemplo 1. El catalizador contenía 12,7% de productos activos, y tenía un color rojo herrumbre. El catalizador tenía un área superficial de $2,6 \text{ m}^2/\text{g}$.

30

Este catalizador se evaluó de forma similar a la des-

315011



crita en el Ejemplo 1, usando aire como fuente de oxígeno. El caudal de alimentación de etano fué de 0,25 moles/hora. A continuación se tabulan varios valores del comportamiento.

5

Tabla 2

Temp °C	Relación molar de alimentación			Vapor de agua	Conv. de C ₂ H ₆ %	Selectividad, %				
	HCl	O ₂	C ₂ H ₆			Cloruro de vinilo	Eti- leno	Co+ CO ₂	Cloruro de etilo	
10	600	3	1	1	6,2	91,1	18,2	30,7	9,3	34,8
	650	2	2	1	2,5	99,9	32,9	47,6	6,9	4,3
		3	2	1	2,5	99,2	42,4	43,2	3,0	0,3

Ejemplo 3

15 Usando el catalizador del Ejemplo 2, se usó oxígeno en vez de aire. La relación vapor de agua/etano fué igual a 10. - Los resultados a 650°C fueron los siguientes:

Tabla 3

20

Temp. °C.	relación mo- lar de ali- mentación			Conv. de C ₂ H ₆ . %	Cloruro de vinilo	Eti- leno	Co+ CO ₂	Cloruro de etilo	
	HCl	O ₂	C ₂ H ₆						
25	650	2	2	1	100	24,0	57,4	8,5	0,9
		3	2	1	100	32,3	48,8	8,6	0,9

Ejemplo 4

30 Se prepararon catalizadores que contenían óxido de manganeso, a partir de una solución de nitrato manganoso,



usando partículas de Alundum de 3,2 mm de diámetro. En un caso se añadió nitrato de cadmio a la solución manganosa, antes de la evaporación y revestimiento de las partículas de catalizador. Las partículas negras de catalizador contenían 20% de productos activos, y se calcinaron a 650°C en un horno de mufla, antes de hacer el ensayo. Estos catalizadores se evaluaron usando el equipo y técnicas descritas en el ejemplo 1. Los resultados se tabulan a continuación.

10

Tabla 4

Catalizador	°C Temp.	Relación molar de alimentación				Conv. de C ₂ H ₆ , %	% de selectividad a	
		HCl	O ₂	C ₂ H ₆	H ₂ O		Cloruro de vinilo	Etileno
Mn ₂ O ₃ - Alundum	500	1	1	1	10	32,5	22,3	41,6
95% Mn ₂ O ₃ - 5% CdO - Alundum	500	1	1	1	10	72,2	26,3	24,8

15

Ejemplo 5

Para demostrar que el cloruro de etilo es adecuado para ser recirculado al reactor del procedimiento de deshidrogenación oxidante, se efectuó el siguiente experimento. Se hizo reaccionar cloruro de etilo, en presencia de oxígeno, cloruro de hidrógeno y vapor de agua (las relaciones molares relativas al cloruro de etilo fueron 1, 1 y 10, respectivamente). El caudal de alimentación de cloruro de etilo fue de 0,5 moles por hora. La disposición experimental fue tal como se describe en el Ejemplo 1.

25

Los resultados típicos fueron los siguientes:

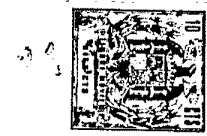


Tabla 5

	<u>catalizador</u>	<u>TC</u> <u>Tempa</u>	<u>Relación molar</u> <u>de alimentación</u>				<u>Rendimiento de clo-</u> <u>ruro de vinilo, %</u>
			<u>HCl</u>	<u>O₂</u>	<u>H₂O</u>	<u>EtCl</u>	
5	CeO ₂ (97%) - Li ₂ O (3%) sobre Alundum	600	1	1	15	1	50,0
	10 Mn ₂ O ₃ .3CeO ₂ sobre Alundum	600	1	1	10	1	41,0
10	Mn ₂ O ₃ (97%) - Li ₂ O (3%)	600	1	1	10	1	38,9
	Fe ₂ O ₄ (95%) - Li ₂ O (5%)	650	2	2	10	1	54

15 * En esta experiencia, el caudal de cloruro de etilo fue de 0,25 moles/hora; la fuente de oxígeno fue el aire; el diluyente fue 7,5 moles de N₂ + 2,5 moles de H₂O.

Ejemplo 6

20 El catalizador del Ejemplo 2 se evaluó de la forma -- descrita en el ejemplo 1. Se usó aire como fuente de oxígeno. A continuación se tabulan varios valores de comportamiento.

315000



Tabla 6

Temp ^a . °C	Relación molar de alimentación				Conv. de C ₂ H ₆ , %	Selectividad, %	
	HCl	O ₂	C ₂ H ₆	H ₂ O + N ₂		Cloruro de etilo	Cloruro de vinilo
5	550	1	1	10	67	62	2,1
	600	2	1	10	81	30	14
		3	1	10	91	35	18

Ejemplo 7

10

Unos gránulos de óxido de aluminio (Alundum) (3,2 mm) se empaparon durante la noche en ácido clorhídrico concentrado, después se lavaron con agua destilada y se secaron a 105°C. Se añadió nitrato de cerio, Ce(NO₃)₃.6H₂O, 48,4 g, con 1,40 g de hidróxido de litio, LiOH.H₂O, sobre 100 ml de

15
agua destilada en un vaso de 800 ml. Se añadió una carga de 115 g de Alundum lavado con ácido. Se calentó la solución.- El calentamiento se continuó hasta sequedad, con agitación. Los gránulos de Alundum tenían un color amarillo claro, y resultaron contener 19,6% de productos activos.

20

Se hizo reaccionar cloruro de etilo en presencia de oxígeno, cloruro de hidrógeno y vapor de agua (las relaciones molares relativas a cloruro de etilo fueron 1, 1 y 10, respectivamente), en el dispositivo descrito en el Ejemplo 1, a una temperatura de 550°C, usando el catalizador antes descrito. Los valores de la conversión y selectividad fueron 89 y 45%, (cloruro de vinilo), respectivamente.

25

Ejemplo 8

Usando un catalizador de Fe₂O₃-Li₂O, preparado como se ha expuesto en el Ejemplo 2, se efectuó la deshidrogena-

30

315622



ción oxidante de etano, de forma similar a la descrita en el Ejemplo 1. En lugar de cloruro de hidrógeno se usó cloro. Las relaciones molares de alimentación de cloro-oxígeno-etano-nitrógeno más vapor de agua fueron 1,5-2-1-10, respectivamente. A una temperatura de 600°C, se obtuvo una conversión del 100% de etano, con un valor de la selectividad del 33% a cloruro de vinilo. La selectividad a etileno fue del 32,6%.

Ejemplo 9

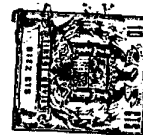
Usando un catalizador con 22% de productos activos, - de composición Fe_2O_3 (95%) - Li_2O (5%), preparado de forma similar a la detallada en el Ejemplo 2, y que tenía un área superficial de $3,7 m^2/g$, se convirtió etano en cloruro de vinilo a 650°C, usando una alimentación de etano-HCl-O₂-N₂+H₂O (relaciones molares de alimentación iguales a 1-3-2-10). En un caso se introdujo la alimentación de aire con los otros componentes, a la entrada del reactor; en un segundo caso se inyectó la mitad del aire a media profundidad en el lecho. Los resultados fueron los siguientes:

Tabla 7

<u>Alimentación de aire</u>	<u>Conv. de C₂H₆, %</u>	<u>Cloruro de vinilo</u>	<u>EtCl</u>	<u>CO + CO₂</u>	<u>Etileno</u>
Normal	100	38,0	3,5	21,8	31,7
Dividida	100	44,3	0,5	19,8	30,5

Ejemplo 10

Se preparó un catalizador que contenía 14% de Fe_2O_3 , por evaporación de una solución de $Fe(NO_3)_3$ con Alundum de 3,2 mm de diámetro. El catalizador tenía un área superficial



de 8,9 m³/g.

Este catalizador se usó en un intento para convertir etano en cloruro de vinilo, en el reactor del Ejemplo 1. A 650^o C, usando relaciones molares de alimentación de HCl-O₂-N₂-etano iguales a 5-3-11,4-1, respectivamente, con 0, 3 o 7,6 moles de vapor de agua, se obtuvieron los siguientes resultados;

Tabla 8

10	Nivel de $\frac{H_2O}{C_2H_6}$	Conv. de C_2H_6 , %	Selectividad, %			
			Cloruro de vinilo	EtCl	CO ₂	Etileno
	0	El funcionamiento no fué estable sin vapor de agua.				
	3	98,4	43,7	4,8	6,8	42,8
15	7,6	100	48,2	9,3	11,1	26,2

En la experiencia sin vapor de agua, el funcionamiento fué inestable, ya que se formó continuamente cloruro de hierro que emigró a través y desde la zona de reacción. Este efecto se evitó en las experiencias en que se añadió vapor de agua. Aunque no se entienden todos los varios efectos beneficiosos de la adición de vapor de agua, se cree que también ayuda a mantener libre de coque al catalizador, y que mantiene al hierro en un estado más oxidado. Se observará que la experiencia con 7,6 moles de vapor de agua dió un mayor rendimiento o selectividad de cloruro de vinilo, así como una conversión ligeramente mayor.

Ejemplo 11

Se efectuó en operación la conversión de etano en cloruro de vinilo, con recirculación de etileno en forma de diclo

3 4 5 6 7 8 9 10 11 12



ruro de etileno. El reactor principal tenía 2,45 m de largo, y se fabricó con tubo de Inconel revestido con material cerámico. Se montó en una formación de 4 hornos tubulares de combustión. La carga de catalizador para este reactor tenía 14% de productos activos de óxido de hierro/óxido de litio. La temperatura del lecho del reactor se observó usando un termopar axial.

Las relaciones molares de alimentación a este reactor fueron 1-2,3-1-6 de etano-cloruro de hidrógeno-oxígeno-vapor de agua. El dicloruro de etileno recirculado se introdujo en el reactor en una posición por debajo de la parte superior de la carga de catalizador. La máxima temperatura del lecho fue de 620 a 630°C.

La corriente de producto del reactor principal se enfrió rápidamente, se lavó con agua, y se lavó con sosa cáustica. El cloruro de vinilo y unas trazas de cloruro de etilo se recuperaron por absorción en dicloroetileno, a 4,4 atm abs. y -14°C.

La corriente de etileno de recirculación se cloró a dicloruro de etileno, a una temperatura media de 38°C a 3,4 atm. usando $FeCl_3$ disuelto en dicloruro de etileno. El producto se lavó y después se purificó por destilación, y se recirculó al reactor principal.

Durante un periodo de prueba de 22 horas, se midió un rendimiento (medio de 81%) de cloruro de vinilo a partir del etano.

Ejemplo 12

Se usó el reactor principal del Ejemplo 11 en un procedimiento de recirculación de etileno. La recuperación del --

315622



cloruro de vinilo se basó en el mismo sistema de absorción. Las relaciones de alimentación al reactor fueron 1-2,4-1-8 - de etano-cloruro de hidrógeno-oxígeno-vapor de agua.

5 El gas que contenía etileno se secó con sulfato cálcico; en esta corriente se introdujo, midiéndolo, cloruro de de hidrógeno seco en exceso de un 12% molar. La mezcla gaseosa se comprimió a 15,6 atm abs. y se introdujo en un reactor de acero inoxidable encamisado, que contenía un catalizador de cloruro de cobre activado con cloruro de cinc, sobre
10 un soporte de alúmina. La temperatura del reactor se mantuvo por condensación de diclorobenceno a 185°C. Se redujo la presión de la corriente de producto; el ácido clorhídrico residual se eliminó por lavado con agua. El cloruro de etilo se condensó y recirculó al reactor principal.

15 Se determinó, en una experiencia de 34 horas, un rendimiento medio de cloruro de vinilo del 78%, a partir de etano.

Ejemplo 13

20 Se descompuso térmicamente nitrato de uranilo, $UO_2 \cdot (NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, a partir de la masa fundida que contenía gránulos de carburo de silicio de 3,2 mm de diámetro. El catalizador se calentó a 475°C antes de ser enfriado. Las medidas gravimétricas indicaron que el catalizador contenía 17,3% -
25 de productos activos.

Ejemplo 14

Se preparó un catalizador de óxido de vanadio, evaporando una suspensión de pentóxido de vanadio sobre alfa-alúmina
30 de 3,2 mm de diámetro.

315622



Ejemplo 15

Se preparó un catalizador de óxido de cromo/óxido de magnesio, a partir de una suspensión de nitrato de cromo y óxido de magnesio, y partículas de 3,2 mm de diámetro de -
5 alfa-alúmina (superficie específica, 9,2 m²/g). La suspensión se evaporó a sequedad, al tiempo que se agitaban continuamente las partículas de catalizador. El catalizador seco se trató térmicamente a 700°C durante 18 horas, antes
10 de su uso. Su análisis dió 9,1% de productos activos de -- composición igual a 82% de Cr₂O₃ y 18% de MgO.

Ejemplo 16

Se prepararon dos catalizadores usando soluciones --
15 acuosas con relación M₂O₃:Li₂O igual a 95:5. Se usó un soporte de Alundum. M. fué Co o Ni.

Los catalizadores de los ejemplos 13 a 16 se pueden usar para convertir etano en cloruro de vinilo, de la forma descrita en el Ejemplo 1.

20 Aunque la presente invención se ha descrito con referencia a ciertas realizaciones específicas, diversos cambios y modificaciones que caen dentro del espíritu de la presente invención serán evidentes para las personas versadas en la materia. Por tanto, la presente invención solo estará li
25 mitada por las reivindicaciones adjuntas o sus equivalentes, en las que se han intentado reivindicar todas las novedades inherentes.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 22 de junio de 1.964, -
30 bajo el Número 384.511 y 30 de junio de 1.965, se acoge a los



beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

5

Los puntos de invención, propia y nueva, que se presenten para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1.º - Procedimiento para convertir catalíticamente etano en cloruro de vinilo, el cual comprende hacer reaccionar una mezcla de etano, cloro disponible y oxígeno, a una temperatura comprendida aproximadamente entre 500 y 750°C, en presencia de agua añadida y de un catalizador de oxidación, añadiéndose dicho cloro disponible en cantidad
15 de al menos 1 átomo gramo por mol de etano y por mol de oxígeno, añadiéndose dicho agua en cantidad de al menos 2 moles por mol de etano.

2.º - Procedimiento según el punto 1, en el que dicho
20 cloro se añade en una forma seleccionada del grupo que consta de Cl₂, HCl, dicloruro de etileno, y mezclas de los mismos.

3.º - Procedimiento según el punto 1, en el que dicho oxígeno se añade en forma de aire.

25 4.º - Procedimiento según el punto 1, en el que dicha reacción se efectúa a una temperatura comprendida aproximadamente entre 550 y 675°C.

5.º - Procedimiento según el punto 1, en el que el etileno contenido en el producto de reacción se clora a dicloruro de etileno, y el dicloruro de etileno se recircula a dicha
30

315622



reacción del etano con cloro y oxígeno.

62. - Procedimiento según el punto 1, en el que el etileno del producto de reacción se clorhidrata a cloruro de etilo, que se recircula a la reacción del etano con cloro y oxígeno.

72. - Procedimiento según el punto 1, en el que se añade de cloruro de etilo a la reacción de etano con cloro y oxígeno.

82. - Procedimiento para convertir catalíticamente etano en cloruro de vinilo, el cual comprende hacer reaccionar una mezcla de etano, cloro disponible y oxígeno, a una temperatura comprendida aproximadamente entre 500 y 750°C, en presencia de agua añadida y de un catalizador de oxidación de óxido metálico multivalente, sustancialmente no volátil, añadiéndose dicho cloro disponible en cantidad de al menos 1 átomo gramo por mol de etano y por mol de oxígeno, añadiéndose se dicho agua en cantidad de aproximadamente 2 a 20 moles por mol de etano.

92. - Procedimiento según el punto 8, en el que dicho cloro disponible se añade en una forma seleccionada del grupo que consta de Cl_2 , HCl, dicloruro de etileno, y mezclas de los mismos, y dicho oxígeno se añade en forma de aire.

102. - Procedimiento según el punto 9, en el que dicha reacción se efectúa a una temperatura comprendida aproximadamente entre 550 y 675°C.

112. - Procedimiento según el punto 8, en el que dicho oxígeno se añade en cantidad de aproximadamente 0,5 a 6 moles por mol de etano.

122. - Procedimiento según el punto 8, en el que dicho catalizador se activa con al menos un compuesto de un metal



del grupo del Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, B, In, P y Tl.

132. - Procedimiento según el punto 8, en el que dicho catalizador es un óxido de al menos uno de los siguientes elementos: hierro, cerio, manganeso, uranio, vanadio, cobalto, cromo y níquel.

142. - Procedimiento según el punto 13, en el que dicho catalizador se deposita sobre un soporte.

152. - Procedimiento según el punto 14, en el que dicho catalizador se activa con un óxido o cloruro de un metal del grupo del Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, B, In, P y Tl.

162. - Procedimiento para convertir catalíticamente etano en cloruro de vinilo, el cual comprende hacer reaccionar una mezcla de etano, cloro disponible y oxígeno, a una temperatura comprendida aproximadamente entre 500 y 750°C, en presencia de agua añadida y de un catalizador de óxido de hierro, añadiéndose dicho cloro disponible en cantidad de al menos 1 átomo gramo por mol de etano y por mol de oxígeno, añadiéndose dicho agua en cantidad de aproximadamente 2 a 20 moles por mol de etano.

172. - Procedimiento según el punto 16, en el que dicho catalizador se activa con al menos un compuesto de un metal del grupo del Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, B, In, P y Tl.

182. - Procedimiento según el punto 17, en el que dicho catalizador se activa con óxido de litio.

192. - Procedimiento según el punto 18, en el que dicho catalizador se deposita sobre un soporte.

30 Procedimiento según el punto 19, en el que dicho so-



porte es un soporte de óxido de aluminio.

212. - Procedimiento según el punto 16, en el que el -
producto de reacción formado contiene etileno, y en el que -
el etileno se clora a uno de los productos siguientes: cloru
5 ro de etilo y dicloruro de etileno, y se recircula.

222. - Procedimiento según el punto 1, en el que dicho
catalizador de oxidación es un catalizador que contiene un -
metal polivalente seleccionado de los grupos IV B, V B, VI B,
VII B, VIII, IV A, V A, y VI A del Sistema Periódico y la se
10 rie de los lantánidos.

232. - Procedimiento para convertir catalíticamente --
etano en cloruro de vinilo.

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

15 Esta Memoria consta de veintiocho hojas escritas a má-
quina por una sola de sus caras.

Madrid, 21 JUL 1965

P. A.

[Handwritten signature]

315622