

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. MD. 17899/18758

Memoria Descriptiva
sobre

318957



"Procedimiento catalítico de fabricación de tricloroetileno".

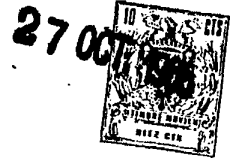
Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W., 1., Inglaterra.

Este invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de tricloroetileno.

Sorprendentemente se ha comprobado que el tricloroetileno puede obtenerse partiendo del acetileno, en una sola etapa, de modo conveniente y

5.

318957



sin pérdida apreciable de cloro.

De acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento para la fabricación de tricloroetileno, que comprende el poner en reacción

5. cloruro de hidrógeno y un generador de oxígeno elemental, con un suministro de acetileno en fase de vapor, en presencia de un catalizador Deacon.

Los catalizadores Deacon son bien conocidos como catalizadores útiles en la oxidación

10. de cloruro de hidrógeno a cloro, y comprenden los compuestos de metales de valencia variable tales como, por ejemplo, cloruro de cobre, sostenido por un sólido, tal como, por ejemplo, alúmina activada. Este catalizador puede contener un cloruro de metal

15. alcalino tal como cloruro potásico. Los compuestos de elementos de valencia variable distintos de los del cobre, pueden hallarse también presentes en los catalizadores.

El generador de acetileno, puede

20. contener también etileno.

Cuando un generador de acetileno relativamente puro está disponible, si se desea, el acetileno puede disolverse como fase positiva con un gas inerte tal como el nitrógeno. Además, si se

25. emplea un generador de acetileno puro, éste puede diluirse con un gas recirculado, que es un producto gaseoso de reacción, que contiene tricloroetileno y agua. Como variante, puede disponerse de manantiales de acetileno susceptibles de usarse en este procedimiento y que, debido a su método de fabricación

30.



- está ya diluido con gases tales como hidrógeno, nitrógeno, óxidos de carbono, metano y etileno. Cuando se emplea un repuesto de alimentación en el procedimiento de este invento, el hidrógeno y los hidrocarburos mencionados que contienen etileno, no se alteran, de modo sorprendente, al pasar a través del aparato de reacción.
5. El generador de oxígeno elemental puede ser oxígeno puro, aire o un gas que contenga una proporción elevada de oxígeno.
10. El procedimiento de este invento, puede llevarse a cabo con una capa o lecho estático de catalizador, pero con preferencia se utiliza una capa fluidificada. Pueden emplearse presiones normales o superatmosféricas.
15. El procedimiento puede aplicarse de modo útil introduciendo en el reactor diluyentes gaseosos específicos y/o líquidos de vaporización que funcionan, por lo menos en parte, como diluyentes.
20. Un diluyente especialmente útil que proporciona un medio eficiente para controlar la reacción exotérmica, es el vapor. Además, el vapor, junto con el cloruro de hidrógeno, puede obtenerse por la vaporización rápida, de ácido clorhídrico acuoso. Así, el vapor utilizado como diluyente y el cloruro de hidrógeno que se consume en la reacción pueden obtenerse de un origen económico, de subproductos del ácido clorhídrico acuoso.
25. La ventaja principal del empleo -
- 30.

318957

- 4 -



- de vapor en lugar de otros diluyentes gaseosos, por ejemplo nitrógeno, es que el vapor puede condensarse con, prácticamente, todos los productos orgánicos de reacción, y luego se separa fácilmente del condensado líquido. Sin embargo, si se utiliza el nitrógeno, después de haberse separado por condensación la masa de los productos orgánicos, se plantea el difícil problema de separar económicamente y recuperar los vapores residuales orgánicos que permanecen arrastrados en un gran volumen de un gas permanente. Utilizado como diluyente de este modo, el vapor puede contribuir todavía a la obtención de una nueva ventaja incluso cuando el generador de acetileno es tal que se halle ya diluido con gases inertes tales como nitrógeno y cuando en el procedimiento de este invento se emplea un suministro de repuesto para el acetileno/etileno. El vapor puede utilizarse en un reactor de capa estática o en un reactor de capa fluidizada.
5. Los diluyentes susceptibles de introducirse en el reactor en forma de líquidos de vaporización incluyen, por ejemplo, agua y productos orgánicos que comprende tricloroetileno, percloroetileno y dicloroetileno que pueden obtenerse como subproductos del procedimiento y hacerse circular luego. Introduciendo un diluyente líquido de esta naturaleza, la temperatura de reacción puede controlarse utilizando el calor sensible y el calor latente de vaporización del líquido, para separar calor.
10. Empleando ácido clorhídrico acuoso como líquido de
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



vaporización, se proporciona vapor, y cloruro de hidrógeno que se consume en la reacción. Los líquidos se introducen más convenientemente en el reactor de lecho fluidizado.

5. En asociación con el tricloroetileno, producto principal, se producen como subproductos, en el procedimiento dicloro-etileno, especialmente trans-dicloroetileno.

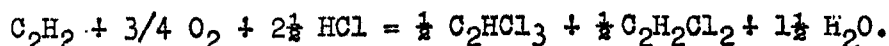
- Adecuadamente, la relación molar de acetileno a oxígeno es del orden de 1,3:1 a 1,7:1. Pueden emplearse relaciones molares inferiores o superiores a éstas, aunque debe tenerse en cuenta que con relaciones inferiores, la reacción no es tan limpia dado que se encuentran en el producto de la misma 1,2-dicloroetano, 1,2,2-tricloroetano y cloroetanos superiores, mientras que con relaciones molares superiores de acetileno/oxígeno, se consigue una conversión reducida de acetileno. Con preferencia, la relación molar de acetileno/oxígeno es del orden de 1,3:1 a 1,4:1 y se obtienen resultados especialmente útiles, usando una relación molar de acetileno/oxígeno, de 1,35:1 aproximadamente. Así, cuando se utiliza la relación molar última, pueden obtenerse conversiones de C_2H_2 de aproximadamente 95%, con formación de cantidades prácticamente equimoleculares de tricloroetileno y dicloroetileno, especialmente dicloroetileno trans. Al emplear relaciones molares de acetileno a oxígeno de aproximadamente 1,45:1 a 1,67:1, se obtienen conversiones de C_2H_2 de aproximadamente 80% en cualquier caso, no -
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

318957

- 6 -



superiores, corrientemente, de 90%. Se sugiere que en las condiciones óptimas, la reacción de este procedimiento puede representarse aproximadamente, como sigue,



5. Esto corresponde a una relación molar de alimentación de reactivos, o sea, $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$, de 2,5:1:0,75. Esto contrasta en alto grado con la reacción que implica la oxiclорación de etileno, en la que la relación correspondiente de $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2$ es 2:1:0,5.
10. Adecuadamente, la oxiclорación de acetileno para proporcionar tricloroetileno (y dicloroetilenos como subproductos) se realiza a una temperatura del orden de 100°C a 250°C, con preferencia 200°C a 285°C.
15. Este invento prevé también como comprendido en su alcance, el proceso combinado en el que de acuerdo con el procedimiento catalítico y, después de la recuperación del tricloroetileno, todo etileno sin alterar, desde un gas de alimentación
20. que lo contenga, se utiliza en una segunda zona de reacción por medio de un reactivo adecuado, para convertir el etileno en productos útiles. Por ejemplo, el etileno inalterado, puede clorarse u oxiclорarse a 1,2-dicloroetano. Este puede pirolizarse para proporcionar cloruro de vinilo y cloruro de hidrógeno; este último se utiliza en la oxiclорación del acetileno o el etileno.

Los dicloroetilenos, especialmente el dicloroetileno trans, que se forman en la reac -



- ción pueden utilizarse alteriormente por cloración o por oxiclорación, para proporcionar tricloroetileno y/o tetracloroetanos, que pueden pirolizarse a presión para proporcionar más tricloroetileno. El
5. cloruro de hidrógeno desprendido por estas reacciones de cloración, puede a su vez utilizarse en la oxiclорación del acetileno o etileno. Como variante, si las necesidades lo precisan, los dicloroetilenos pueden clorarse para dar 1,2,2-tricloroetano
10. que es un intermediario para el 1,2-dicloroetileno y el 1,1,1-tricloroetano.

Los Ejemplos siguientes aclaran este invento, sin limitarlo en modo alguno.

EJEMPLO 1

15. El aparato de reacción estaba constituido por un tubo de vidrio vertical resistente al calor, de 20 cm de longitud y 2,5 cm de diámetro exterior. Se colocaron en el tubo cantidades de un catalizador Deacon sostenido en una alúmina activada, y conocido con el nombre de "Actal" A (Marca Comercial Registrada). Se realizó en ensayo en el que
20. el catalizador Deacon que contenía 5% en peso de cobre, no encerraba cloruro de metal alcalino alguno, mientras que en otros ensayos este catalizador a base de cobre, estaba asociado con cloruro sódico o
25. cloruro potásico. El tamaño de las partículas del catalizador estaba comprendido entre los tamices 5 y 8 (Norma Británica). El gas introducido se mezcló primeramente y se hizo pasar a través de la capa
30. estática de catalizador. Las condiciones y resultados

318957

- 8 -

de la reacción, figuran en la Tabla 1,



Tabla 1

Adición de cloruro alcalino al catalizador de cobre.	Ninguno	NaCl	KCl	KCl
Relación ponderal de cloruro de cobre a cloruro alcalino.	-	1:2	2:1	2:1
Carga de catalizador, ml	100	100	60	60
Velocidad de alimentación l/h	58	56	59,5	58,5
Composición de la alimentación				
N ₂ % v/v	16,9	76,3	77,9	77,75
HCl % v/v	14,0	14,3	13,4	13,62
O ₂ " "	3,85	3,95	3,7	3,42
C ₂ H ₂ " "	5,25	5,35	5,0	5,22
Relación molar $\frac{C_2H_2}{O_2}$ en la alimentación	1,36	1,35	1,35	1,53
Temperatura de entrada, °C	210	210	200	197
Temperatura de la mancha caliente, °C	270	300	293	284
C ₂ H ₂ conversión %	71,9	94,7	95,2	90,1
O ₂ conversión %	76,5	98,9	98,1	97,8
HCl conversión %	57,5	84,8	84,4	78,3
Tiempo de retención segundos	3,4	3,5	2	2
Rendimiento espacio/tiempo - g/h/l catalizador	90	125	218	203
Velocidad de combustión % C ₂ H ₂	4,8	3,8	4,0	4,2
Co-productos obtenidos por una mol tri. CH ₂ =CCl ₂ mol				
trans CHCl=CHCl mol	0,300	0,232	0,093	0,124
cis CHCl=CHCl mol	1,007	0,410	0,685	0,535
total mol	0,868	0,515	0,181	0,185
Total dicloroetilenos (C ₂ H ₂ Cl ₂) mol	2,175	1,157	0,959	0,844
C ₂ Cl ₄ mol	0,006	0,035	0,030	0,036
total mol	2,181	1,192	0,989	0,880

Los resultados indicados en la Tabla 1, muestran claramente que existe una conversión muy mejorada de C₂H₂, de O₂ y de HCl y mejores rendimientos espacio tiempo, cuando los cloruros de me



- tal alcalino se hallaban presentes en el catalizador. El rendimiento espacio tiempo al utilizarse un catalizador Deacon que contenía cloruro sódico y utilizando un tiempo de retención de 3,5 segundos,
5. fué 125. El rendimiento espacio tiempo utilizando el catalizador que contenía cloruro potásico y empleando un tiempo de reacción inferior todavía, de 2 segundos, fué muy superior a 200. Se obtuvo una conversión de C_2H_2 de 95%, con la relación molar de
10. $C_2H_2:O_2$ de 1,35, mientras que una relación molar de $C_2H_2:O_2$ de 1,53:1 dió una conversión de C_2H_2 de 90%.

EJEMPLO 2

- Se realizaron ensayos utilizando el aparato del Ejemplo 1, empleando el lecho estático de catalizador. El catalizador empleado (75 g) era el que contenía cloruro de cobre/cloruro de potasio sostenidos en alúmina activada. En un ensayo, el hidrógeno se hallaba presente en el gas de alimentación que contenía acetileno, mientras que en el
15. otro ensayo el etileno se hallaba presente en el gas de alimentación que contenía acetileno. Las condiciones de reacción y los resultados obtenidos, se indican en la Tabla 2,
- 20.

318957

- 10 -



Tabla 2

Carga de catalizador	60 ml	60 ml
velocidad de alimentación l/h	59,5	59,5
Composición de la alimentación	% v/v	
	H ₂	63,1
	C ₂ H ₄	-
	N ₂	14,8
	HCl	13,4
	C ₂ H ₂	5,0
	O ₂	3,7
Temperatura de entrada, °C	190	170
Mancha caliente	270	265
Relación molar en la alimentación C ₂ H ₂ /O ₂	1,35	1,35
C ₂ H ₂ conversión %	89,4	97,1
O ₂ conversión %	>90	98,3
HCl conversión %	80,3	88,8
Velocidad de combustión C ₂ H ₂ %	2,0	1,4
Rendimiento espacio/tiempo g/h/l catalizador	209	228
Composición del condensado organico en moles %		
	CH ₂ =CCl ₂	4,5
trans	CHCl=CHCl	41,25
cis	CHCl=CHCl	7,44
	C ₂ HCl ₃	45,3
	C ₂ Cl ₄	1,5
		4,45
		36,9
		8,75
		49,0
		1,1

Se comprobó que el hidrógeno y el etileno atravesaban el aparato de reacción virtualmente sin alteración.

EJEMPLO 3

- El aparato de reacción estaba constituído por un tubo vertical de vidrio resistente - al calor de 60 cm de largo y, 2,3 cm de diámetro interno y se hallaba equipado con un alojamiento para el par termoeléctrico de 0,81 cm de diámetro. Un -
5. alambre de níquel, helicoidal, de 0,32 cm, se halla ba fuertemente sujeto ppr tensión en las paredes internas del reactor, y una hélice análoga se dispuso
10. enérgicamente arrollada alrededor del recipiente - del par termoeléctrico. El paso de las dos hélices era de 7,5 cm. Las hélices servían para impedir el aterronado de la capa o lecho. (Este tipo de lecho fluidizado para reactor, se describe en la Solici -
15. tud Pendiente nº 41.359/65 de los mismos Solicitan- tes).

- En el espacio anular entre el tubo de vidrio y el recipiente para el par termoeléctri- co, se colocaron 75 g de un catalizador Deacon constituído por cloruro cúprico y cloruro potásico, sostenidos en alúmina microesferoidal. El catalizador contenía 5% en peso de cobre y 2,8% en peso de pota -
20. sio. El vapor se obtenía por la vaporización rápida de agua en un tubo y a través del tubo se hicie- ron pasar cloruro de hidrógeno oxígeno y acetileno, que se mezclaron con el vapor. El vapor y el cloru -
25. ro de hidrógeno se introdujeron a una velocidad co- rrespondiente a la que se habría derivado de la va- porización rápida de 90,4 g/hora de ácido clorhídri -
30. co al 33,7%. La alimentación gaseosa se introdujo

318957 - 12



en el reactor y se mantuvo el catalizador en estado fluidizado. Se realizó también un ensayo en el que se utilizaron como diluyentes el vapor y el tricloroetileno gaseoso, a la vez. Otro ensayo se realizó

5. en el que se utilizaron como diluyentes, a la vez, el vapor y dicloroetileno trans. El gas efluente de todos los ensayos se condensó fácilmente. Las condiciones de reacción y los resultados obtenidos figuran en la Tabla 3,

Tabla 3

Dilución de la alimentación por	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor & C_2HCl_3	Vapor & trans $CHCl=CHCl$
Relación molar C_2H_2/O_2	1,67	1,45	1,3	1,3	1,3
Velocidad de alimentación l/h	112	111,5	111,5	111,5	111,5
Composición de la alimentación % v/v					
HCl	17,8	18,0	17,94	17,94	17,94
C_2H_2	6,7	5,85	5,82	5,82	5,82
O_2	4,0	4,05	4,49	4,49	4,49
H_2O	71,5	72	71,75	69,06	69,06
HCl	-	-	-	2,69	-
trans $C_2H_2Cl_2$	-	-	-	-	2,69
Temperatura, °C	216	209	260	260	260
C_2H_2 conversión %	80	83	94	96,6	93,5
O_2 conversión %	94	90	97,8	92,4	98,0
HCl conversión %	72,8	68,5	85,1	81,0	77,4
Velocidad de combustión %	0,25	0,4	0,5	0,5	0,3
Rendimiento espacio/tiempo en g/h/l lecho dilatado	279	260	301	306	293
Composición del condensado moles%					
$CH_2=CCl_2$	1,95	1,3	4,5	4,25	2,3
trans $CHCl=CHCl$	51,5	43,4	27,7	20,2	57,5
cis $CHCl=CHCl$	5,55	5,5	8,5	5,85	5,3
C_2HCl_3	38,3	44,6	55,2	67,8	32,3
C_2Cl_4	2,7	5,2	4,1	1,9	2,6



Se obtuvieron conversiones especialmente elevadas de C_2H_2 , O_2 , y HCl y rendimientos espacio/tiempo altos, con una relación molar de $C_2H_2:O_2$ de 1,3:1. El tricloroetileno y el dicloroetileno trans añadidos a los gases de alimentación no afectan la reacción y se recuperaron en la fase orgánica del producto de reacción.

EJEMPLO 4

- Este ensayo se realizó utilizando el aparato y el catalizador fluidizado del Ejemplo 3, pero en este caso, el acetileno estaba diluido con nitrógeno, El gas de alimentación estaba constituido por 4,4% de oxígeno volumen/volumen; 5,09% de acetileno, volumen/volumen, 15% de cloruro de hidrógeno volumen/volumen y 75% de nitrógeno volumen/volumen. La relación molar de $C_2H_2:O_2$ era de 1,34:1 La velocidad total de alimentación era de 121,2 l/hora y la temperatura de la reacción, de 200°C. La conversión en C_2H_2 y O_2 fué de 93,2% y 89% respectivamente. La velocidad de combustión fué inferior a 0,8% y el rendimiento espacio/tiempo fué de 326 g/h/l del lecho dilatado. La composición del producto (moles %) era 1,7 de $CH_2 = CCl_2$, 40,7 de $CHCl = CHCl$ - trans, 2,9 de $CHCl = CHCl$ cis, 49,1 de C_2HCl_2 , 4,6 de C_2Cl_4 .

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

318957 - 14 -

27 OCT 1965



- de modificaciones de detalle en cuanto no alteren -
su principio fundamental. También se hace constar
que el invento corresponde a una solicitud de paten-
tes presentadas en Inglaterra con fechas 27 de Octu-
bre de 1.964, 29 de Septiembre de 1.965, bajo los -
5. números 43823/64 y 41360/65, acogiéndose por tanto
a los beneficios que conceden los Convenios Interna-
cionales en vigor, siendo lo que constituye la esen-
cia del referido invento y por lo que se solicita -
10. Patente de Invención por 20 años en España sobre:
"PROCEDIMIENTO CATALITICO DE FABRICACION DE TRICLORO-
ROETILENO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1ª.- Procedimiento catalítico de
fabricación de tricloroetileno, caracterizado porque
15. comprende el poner en reacción cloruro de hidrógeno
y un manantial de oxígeno elemental, con un genera-
dor de acetileno en la fase de vapor, en presencia
de un catalizador Deacon.
- 2ª.- Procedimiento, según reivin-
20. dicación 1, en el que el generador de acetileno con-
tiene también etileno.
- 3ª.- Procedimiento según reivindi-
caciones 1 ó 2, en el que la temperatura de reacción
es del orden de 100°C a 350°C.
25. 4ª.- Procedimiento, según reivin-
dicación 3, en el que la temperatura de reacción es
del orden de 200°C a 275°C.
- 5ª.- Procedimiento, según cualquie-
ra de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la reac-
30. ción se realiza en presencia de un diluyente gaseoso



y/o un líquido de vaporización que funciona por lo menos en parte, como diluyente.

- 6^a.- Procedimiento, según reivindicación 5, en el que el diluyente es vapor.
5. 7^a.- Procedimiento, según reivindicación 5, en el que el vapor y el cloruro de hidrógeno que se consumen en la reacción, se obtiene por vaporización rápida de ácido clorhídrico acuoso.
- 8^a.- Procedimiento, según reivindicación 5, en el que el líquido de vaporización introducido en la zona de reacción es agua, ácido clorhídrico acuoso, tricloroetileno, percloroetileno o dicloroetilenos.
10. 9^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, anteriores, en el que se emplea una capa de catalizador fluidizada.
15. 10^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 anteriores, en el que se emplea un catalizador de lecho estático.
20. 11^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 anteriores, en el que se emplea una relación molar de acetileno a oxígeno, del orden de 1,3:1 a 1,7:1.
25. 12^a.- Procedimiento, según reivindicación 11, en el que se emplea una relación molar de acetileno a oxígeno, del orden de 1,3:1 a 1,4:1.
- 13^a.- Procedimiento, según reivindicación 12, en el que la relación molar de acetileno/oxígeno empleada es de 1,35:1.
30. 14^a.- Procedimiento catalítico de

318957^{- 16 -}

27 OCT 1965



fabricación de tricloroetileno; tal y como queda sus-
tancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 27 OCT. 1965

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES
LIMITED.

J. GÓMEZ EC EO Y MODET
P. p. Firmado: F. Hernández Ruiz