

325919

325919



23 FEB 1943

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR 1,2-DICLOROETANO", a favor de la firma estadounidense THE B.F. GOODRICH COMPANY, domiciliada en 277 Park Avenue, NEW YORK (USA).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a una mejora en un procedimiento para oxiclorar catalíticamente etileno a fin de formar 1,2-dicloroetano a partir de cloruro de hidrógeno y etileno, en presencia de oxígeno, y atañe más particularmente a un procedimiento para reducir la cantidad de acetileno en una corriente de cloruro de hidrógeno que debe usarse para la oxiclорación del etileno. Más particularmente, el invento se refiere a un procedimiento para hacer reaccionar selectivamente pequeñas cantidades de acetileno con hidrógeno, en presencia de ciertos

325919 23 Ac



catalizadores y en presencia de grandes cantidades de cloruro de hidrógeno.

Se sabe que el 1,2-diclorooctano puede fraccionarse a temperaturas elevadas, para producir principalmente cloruro

5. de vinilo y cloruro de hidrógeno. El cloruro de hidrógeno producido se emplea a ser posible para oxiclorar etileno, con el fin de formar más 1,2-diclorooctano por reciclización. Sin embargo, en la etapa de fraccionamiento hay pequeñas cantidades de acetileno formado al separarse del 1,2-diclorooctano
10. 2 moles de cloruro de hidrógeno, acetileno que se recicla con el cloruro de hidrógeno. En la reacción de oxiclорación el acetileno puede reaccionar tanto con el cloruro de hidrógeno como con el cloro, para formar tri- y tetra-cloroetanos y también algo de tricloroetileno. Estos compuestos más eleva-
15. damente clorados de etano y etileno son indeseables en las corrientes de 1,2-diclorooctano, a causa de la dificultad de eliminarlos y a causa de que en la operación de fraccionamiento forman derivados que son perjudiciales para la polimerización del cloruro de vinilo.
20. La concentración de acetileno en la corriente de cloruro de hidrógeno procedente del fraccionamiento de 1,2-diclorooctano es de ordinario de unos 0,2 moles a unos 4 moles por ciento, concentración demasiado baja para la recuperación económica o para la conversión y la separación económicas de
25. la corriente de cloruro de hidrógeno, antes de suministrar el

325919



23 MAR 1924

cloruro de hidrógeno a una etapa de oxiclорación para formar 1,2-diclorooctano.

Un objeto de este invento es establecer una mejora en el procedimiento para obtener 1,2-diclorooctano de gran pureza
5. en una reacción de oxiclорación.

Otro objeto de este invento es establecer un procedimiento para eliminar, o reducir considerablemente, el acetileno en una corriente de cloruro de hidrógeno, y también es un objeto de este invento reducir el contenido de acetileno de una
10. corriente de cloruro de hidrógeno para obtener mayor proporción de etileno y menores proporciones de etano.

Se ha descubierto de modo totalmente inesperado que es posible hacer reaccionar acetileno con hidrógeno para formar una mezcla de etileno, en proporción principal, y etano,
15. aún en presencia de grandes cantidades de cloruro de hidrógeno. Cabía esperar que el acetileno y el cloruro de hidrógeno reaccionasen en presencia del catalizador de hidrogenación y el exceso de cloruro de hidrógeno. Además, el cloruro de vinilo que se formara había de reaccionar en la reacción de oxiclорación para producir producto policlorado, a menos que se separara,
20. lo cual es difícil y oneroso. El cloruro de hidrógeno entonces tratado se utiliza efectivamente para proporcionar, por oxiclорación de etileno, 1,2-diclorooctano de mayor pureza que cuando se usa acetileno que contiene cloruro de hidrógeno, aún cuando
25. la concentración del acetileno sea extremadamente baja.

325919



El cloruro de hidrógeno se trata con unos 1 a 6,6 mols de hidrógeno por mol de acetileno. De preferencia, la proporción de H_2 a C_2H_2 debe ser de 2 aproximadamente o más, pero no hay ninguna ventaja particular en utilizar proporciones superiores a 6,6:1. La reacción se efectúa a temperatura elevada y puede realizarse con presión autógena o con presiones elevadas, que pueden llegar hasta 3000 p.s.i.g. La presión preferida es de 20 a 100 p.s.i.g. aproximadamente.

El catalizador utilizado es de preferencia platino, paladio o sus óxidos, con soporte o sin soporte. A causa del menor coste, se prefieren los catalizadores con soporte. El soporte puede ser de cualquiera de los tipos conocidos, incluyendo, pero sin limitación a ellos, la sílice, la alúmina, las combinaciones de alúmina y sílice, el carbono, el carburo de silicona, las diversas arcillas, como el kieselgur, el caolín, la tierra de batán o la montmorillonita. Se prefiere un soporte de alúmina. El tamaño de las partículas del catalizador puede variar muy ampliamente según que se empleen sistemas de lecho fijo o fluidificados.

La reacción se lleva a cabo a temperatura elevada, superior a $50^{\circ}C$ y de ordinario de $100^{\circ}C$ a $200^{\circ}C$, como la de $125^{\circ}C$ a $195^{\circ}C$, aunque es eficaz la gama de temperatura de $60^{\circ}C$ a $400^{\circ}C$.

La velocidad espacial, definida como volumen de gas a $60^{\circ}F$ y una atmósfera por hora y por volumen de catalizador, de la corriente de vapor en el reactor puede ser diversa. Se



ha comprobado que es eficaz una velocidad entre 300 y 5000 volúmenes de gas por volumen de catalizador y por hora. Sin embargo se obtiene mejor selectividad en la reducción a etileno con tiempos breves de contacto a velocidades espaciales de

5. unos 1500 a 3500 volúmenes. Se logra un excelente equilibrio de reducción de acetileno y obtención de alto coeficiente de etileno respecto a etano, con velocidades espaciales de unos 2000 a unos 3500 volúmenes, temperaturas de reacción de 125°C aproximadamente a 175°C aproximadamente y proporciones molares
10. de hidrógeno a acetileno de 2,5 aproximadamente a 3,5 aproximadamente.

- El hidrógeno utilizado en la reacción con el acetileno no necesita ser puro. Puede hallarse presente hasta el 50% en volumen diluyente inerte, tal como metano y otros hidrocarburos gaseosos saturados.
- 15.

La reacción puede efectuarse en sistemas catalíticos de lecho fijo o fluidificados.

EJEMPLO I.

20.

- Se estableció un reactor de tubo de vidrio de gran contenido de sílice, de 250 mm de longitud y 15 cm de diámetro externo y equipado con una termocopla y con elementos calefactores eléctricos gobernados por un pirómetro activador de la
25. termocopla. En este reactor se introdujeron 20 cc de un cata-



- lizador de platino que contenía 0,1% de platino depositado sobre pellas de alúmina de 1/8". A la presión atmosférica, se hizo pasar por el reactor un gas que contenía cloruro de hidrógeno, nitrógeno, hidrógeno y acetileno. La proporción molar
5. de cloruro de hidrógeno a acetileno era de 200 a 1, y la proporción de nitrógeno a acetileno era de 50 a 1. Se mantuvo en este ejemplo una velocidad espacial, calculada a la temperatura y la presión normales, de unos 330 volúmenes de gas (STP) por volumen de catalizador y por hora. La temperatura
10. de la reacción fue de 200°C. Los gases de la corriente de salida del reactor se analizaron en un cromatograma gaseoso. No existía acetileno en el gas de salida, y la proporción de etileno a etano en el producto era de 8 a 1. Los datos demostraron también que no existía en esencia ninguna reacción entre
15. el acetileno y el cloruro de hidrógeno, a pesar de que el catalizador empleado se sabe que es activo en la formación de cloruro de vinilo a base de acetileno y cloruro de hidrógeno. Esto demuestra el carácter insólito e inesperado del invento, que la hidrogenación del acetileno es la reacción preferida, incluso
20. cuando, por ser las proporciones molares del cloruro de hidrógeno a acetileno considerablemente mayores que la de hidrógeno a acetileno, cabría esperar la formación de cloruro de vinilo.

3259 19



- 7 -

E J E M P L O II.

El reactor utilizado en las pruebas de este ejemplo tenía 6 pies de altura y 4 pulgadas de diámetro. Estaba equipado con una camisa de vapor para ayudar a regular la temperatura en él. Contenia una rejilla de soporte, una primera capa de Berl Saddles cerámico de 1/2", alrededor de 0,3 pies cúbicos de catalizador y una capa superior del Berl Saddles. Los gases para la reacción se introducían por la parte superior del reactor y salían por el fondo. Se mantuvo una presión de unas 30 a 60 p.s.i.g. en el reactor. La velocidad espacial, la temperatura del reactor, la presión y las proporciones molares de hidrógeno a acetileno están expuestas en las Tablas que se dan a continuación para cada prueba. La pureza del hidrógeno abarcó de unos 70 a unos 94 moles por ciento, y la impureza principal fue el metano. Esta serie de pruebas se realizó sobre un catalizador que contenía 0,05% de paladio, en forma de óxido, sobre esferas de alúmina de 1/8". El catalizador tenía una densidad a granel de 65 libras por pie cúbico y una extensión superficial de unos 6 a 10 metros cuadrados por gramo. La cantidad de acetileno en el gas salido del reactor se expone en la Tabla I junto con la proporción de etileno-
-etano.

325919



325919

TABLA I

Días	Velocidad espacial, en pies cúbicos de gas por pies cúbicos de catalizador.	Temperatura del reactor	Presión en el reactor	Proporción de H_2/C_2H_2 en la alimentación al reactor	% de C_2H_2 en el gas salido del reactor	Proporción de C_2H_4/C_2H_6 en el gas salido del reactor
1	1770	270	35	2.0	0	3 - 5
3	1770	295	35	2.0	0	8
3	1770	365	36	2.0	0	8 - 10
6	3370	370	40	2.7	0	9 - 15
10	1770	308	36	3.0	0	6 - 8
23	2660	342	46	3.4	0	9
24	2660	338	45	3.4	0	9
32	2660	346	45	3.4	0	8 - 10
40	1490	318 - 325	45	3.3	0	10 - 12
42	1490	312 - 320	46	2.0	0	15 - 20
44	2660	320 - 330	47	2.3	0	15 - 17

5.

10.

15.

325919

- 9 -

23



EJEMPLO III.

En el mismo reactor descrito en el Ejemplo II se efectuó otra serie de pruebas. El catalizador de esta serie de pruebas se hizo con esferas de alúmina de 4 x 8 mallas y contenía 0,05% de paladio en forma de óxido. El catalizador tenía una densidad a granel de 50 libras por pie cúbico y una superficie de 10 a 20 metros cuadrados por gramo. La velocidad espacial, la temperatura del reactor, la presión y la proporción molar de hidrógeno a acetileno se exponen en la Tabla II que sigue.

325919

23



- 10 -

TABLA II

Dias	Velocidad espacial, en pies cúbicos de catalizador	Temperatura del reactor, en °F	Presión del reactor en p. s.i.g.	Proporción de H ₂ a C ₂ H ₂ en la alimentación del reactor	% de C ₂ H ₂ en el gas salido del reactor	Proporción de C ₂ H ₂ a C ₂ H ₆ en el gas del reactor	
5.	3000	325	45	3.6	0	7 - 8	
	14	3000	332	45	5.4	0	6.5
	17	2580	330	45	4.5	0	6 - 7
10.	20	2580	327	45	4.5	0	5 - 9
	22	1760	304	45	5.0	0	5.5
	33	2000	320-326	45	3.5	0	9.5

325919



- 11 -

Las corrientes de cloruro de hidrógeno gaseoso que contienen acetileno como impureza se tratan de acuerdo con el procedimiento de este invento para reducir el acetileno a etileno, principalmente, y algo de etano. Se prefiere la

5. conversión del acetileno en etileno principalmente. La concentración del acetileno en la corriente gaseosa de cloruro de hidrógeno debe reducirse a una concentración de menos del 0,1 mol por ciento y, más ordinariamente, a menos de 0,01 mol por ciento. En las modalidades preferidas del invento, el

10. acetileno se convierte prácticamente por completo y solo se dejan partes por millón en la corriente gaseosa de cloruro de hidrógeno.

En otra ilustración más de la utilidad del procedimiento de este invento, cloruro de hidrógeno reciclizado, procedente del fraccionamiento de 1,2-diclorooctano a temperatura de unos 900 a 1000°F, se trató de acuerdo con el procedimiento de este invento y se reciclizó a una reacción de oxiclорación, para hacerlo reaccionar con etileno en presencia de oxígeno y un catalizador de cobre, a fin de formar 1,2-diclorooctano. La

15. pureza del 1,2-diclorooctano obtenido fue superior en el 0,5% o más a la del 1,2-diclorooctano obtenido usando cloruro de hidrógeno reciclizado en el que no se había reducido ni separado el acetileno.

En el procedimiento de oxiclорación, se pasa una

25. mezcla de aire y cloruro de hidrógeno, en proporción molar de

325919



- 12 -

23

- 0,5 a 1 mol aproximadamente de oxígeno por cada 2 moles de cloruro de hidrógeno y 1 mol, de etileno, a un reactor que contiene un catalizador de cloruro de cobre fluidificado sobre un soporte, a temperatura de 190°C a 250°C, con un tiempo de
5. contacto de unos 10 a 40 segundos y con una presión de unas 15 a 45 p.s.i.g. El catalizador puede contener de 3 a 10% en peso, aproximadamente, de cobre sobre un soporte tal como siliceo o alúmina de un tamaño de partículas que proporcione un catalizador fluidificado como los que conocen los expertos en la
10. materia. Los gases que salen del reactor se templan para condensar primeramente el cloruro de hidrógeno no reaccionado y luego el 1,2-dicloroetano, que se lava con agua y se destila.

= . =

325919

- 13 -



N O T A

Hecha la descripción del invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente estadounidense núm. 462.720, depositada el 9 de Junio de 1.965.

1. Procedimiento para preparar 1,2-dicloroetano, caracterizado porque consiste en fraccionar 1,2-dicloroetano a temperatura elevada, para producir cloruro de vinilo y cloruro de hidrógeno, en separar el cloruro de hidrógeno que contiene acetileno, en tratar dicho cloruro de hidrógeno con un catalizador elegido en el grupo constituido por el platino, el paladio y sus óxidos,
5. con hidrógeno en una proporción molar de unos 2 a 5 moles de hidrógeno por mol de acetileno presente en el cloruro de hidrógeno, con temperatura de más de 50°C hasta 200°C y con una velocidad espacial de unos 300 a 5000 volúmenes de gas por volumen de catalizador y por hora, convertir el acetileno en
10. etileno, en proporción predominante, y etano, en poner en contacto el cloruro de hidrógeno resultante, en un gas que contenga etileno y oxígeno, con un catalizador fluidificado que contenga cobre, bajo presión y a temperatura de unos 200 a 250°C, para producir 1,2-dicloroetano, y en recuperar el

325919

- 14 -

23 AER



1,2-diclorooctano.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque para reducir el contenido de acetileno de un vapor de cloruro de hidrógeno que contiene acetileno, consiste en

5. poner en contacto dicho vapor con un catalizador elegido en la clase constituida por el platino, el paladio y sus óxidos con hidrógeno en una proporción molar mayor de mol aproximadamente de hidrógeno por mol de acetileno, a temperatura superior a 50°C y con una velocidad espacial de 300 a 5000 volúmenes de

10. gas por volumen de catalizador y por hora.

3. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque para reducir el contenido de acetileno de un vapor de cloruro de hidrógeno que contenga acetileno, consiste en

15. poner en contacto dicho vapor con catalizador elegido en la clase constituida por el platino, el paladio y sus óxidos con **hidrógeno en una proporción** molar de 1 a 6,6 moles aproximadamente de hidrógeno por mol de acetileno, a temperatura de unos 100°C a unos 200°C y con una velocidad espacial de unos 1000 a 4000 volúmenes de gas por volumen de catalizador y por hora.

20.

4. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque para reducir el contenido de acetileno de un vapor de cloruro de hidrógeno que contenga acetileno, consiste en poner en contacto dicho vapor con catalizador seleccionado en

25. la clase constituida por el platino, el paladio y sus óxidos

325919

- 15 -



con hidrógeno en una proporción molar de unos 2 a 5 moles de hidrógeno por mol de acetileno, a temperatura de unos 125°C a 200°C, con una velocidad espacial de unos 1500 a 4000 volúmenes de gas por volumen de catalizador y por hora y con presión de unas 20 a 100 p.s.i.g., y en convertir el acetileno en etileno, en proporción predominante, y etano.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para reducir el contenido de acetileno de un vapor de cloruro de hidrógeno que contenga acetileno consiste en poner
10. en contacto dicho vapor con un catalizador de óxido de platino, con hidrógeno en una proporción molar de unos 2 a 4 moles de hidrógeno por mol de acetileno, a temperatura de unos 25°C a 190°C, en velocidad espacial de unos 1500 a 3500 volúmenes de gas por volumen de catalizador y por hora y con presión de unas 25 a 50 p.s.i.g.
15. y en convertir el acetileno en etileno, en proporción predominante y etano.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para reducir el contenido de acetileno de un vapor de cloruro de hidrógeno que contenga acetileno, consiste en poner en
20. contacto dicho vapor con un catalizador de óxido de paladio, con hidrógeno en proporción molar de unos 2 a 4 moles de hidrógeno por mol de acetileno, a temperatura de unos 125°C a 190°C, con velocidad espacial de unos 1500 a 3500 volúmenes de gas por volumen de
25. catalizador y por hora y con presión de unas 25 a 50 p.s.i.g., y en

325919



- 16 -

convertir el acetileno en etileno, en proporción predominante y etano.

7. Procedimiento para preparar 1,2-dicloroetano.

Según se describe y reivindica en la presente memoria
5. que consta de 16 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a **23 ABR 1906**

THE B.F. GOODRICH COMPANY

p. a.

JAIMÉ ISERN

J. I.