

PATENTE DE INVENCION

Order Letter No. 2227

=====

331186

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE DI - Y TRICLORO-ETANO



*Solicitante:* FMC CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 633 Third Avenue, New York, New York, EE.UU. de A.

=====

Esta invención se relaciona con la producción de dicloroetano y tricloroetano y particularmente con un procedimiento eficiente, de corta duración y en fase vapor, para producir estos materiales a partir de etileno y cloro.

5.



- El dicloroetano y tricloroetano son productos útiles por sí mismos y especialmente deseables como precursores en la producción de tricloroetileno y percloroetileno mediante oxícloración. Los dicloroetanos y tricloroetanos han sido producidos hasta ahora - con gran frecuencia en reacciones en fase líquida, - que tienen por resultado la producción de una mezcla de reacción que ha de ser destilada para producir los materiales deseados. Tales mezclas de reacción han contenido con frecuencia productos secundarios de ebullición a bajas temperaturas, que han de separarse antes de que el producto de reacción pueda utilizarse o alimentarse como precursor en un procedimiento de producción de tricloroetileno y percloroetileno.
5. Por consiguiente, ha sido deseable proporcionar un método rápido y eficiente de producción de dicloroetano y tricloroetano a partir de etileno, mediante un procedimiento que utiliza esencialmente - todo el etileno y cloro alimentados y que produce una mezcla de reacción de elevado contenido en los productos deseados y que como subproductos solo contienen materiales clorados de ebullición a elevadas temperaturas, que no son perjudiciales tanto en el uso normal del dicloroetano como en las reacciones de oxícloración en - las que puedan introducirse.
10. Por consiguiente, ha sido deseable proporcionar un método rápido y eficiente de producción de dicloroetano y tricloroetano a partir de etileno, mediante un procedimiento que utiliza esencialmente - todo el etileno y cloro alimentados y que produce una mezcla de reacción de elevado contenido en los productos deseados y que como subproductos solo contienen materiales clorados de ebullición a elevadas temperaturas, que no son perjudiciales tanto en el uso normal del dicloroetano como en las reacciones de oxícloración en - las que puedan introducirse.
15. Se ha descubierto ahora la posibilidad de producir dicloroetano y tricloroetano a partir de etileno mediante reacción de cloro y etileno en una - reacción que utiliza esencialmente todo el cloro y el etileno introducidos y que produce un material consis-
- 20.
- 25.
- 30.



- tente principalmente en los productos deseados, mediante contacto del cloro y el etileno en fase vapor, a una temperatura de 80 a 350°C aproximadamente, y preferiblemente de 200 a 220°C, empleando una relación molar de 1,1 a 2 moles aproximadamente de cloro por mol de etileno y preferiblemente de 1,2 a 1,6 moles de cloro por mol de etileno, durante 0,1 segundo aproximadamente, por lo menos, en una capa catalizadora y diluyente formada de cloruro sódico, cloruro potásico o mezclas de ambos, estando compuesta dicha capa por partículas de un tamaño de 2 a 100 mallas standard - estadounidenses, aproximadamente, y preferiblemente de unas 4 a 16 mallas standard estadounidenses, Preferiblemente, la reacción se efectúa en presencia de un gas o vapor diluyente inerte, por ejemplo cloruro de hidrógeno, nitrógeno, tetracloruro de carbono, percloro etileno u otro gas o vapor inerte respecto a la reacción. Cuando se usa, el diluyente se emplea en una proporción de hasta el 50% aproximadamente del peso total de los gases de la reacción.
- Muy sorprendentemente, esta manera de operar en presencia del particular diluyente catalizador (el cloro) de la presente invención, proporciona una utilización esencialmente completa del cloro y el etileno y produce un material que no contiene esencialmente ningún producto secundario de baja ebullición, tal como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y similares, que con frecuencia resultan de otros métodos de reacción de cloro y etileno. Además el excelente control sobre la reacción proporcionado por
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



el diluyente catalizador evita la creación de puntos calientes, que dan lugar a una sobreoxidación del etileno.

- La reacción produce a veces pequeñas cantidades, hasta del orden del 5 al 15%, de materiales de elevada ebullición, tales como tetracloroetano y pentacloroetano. Sin embargo, esto no es perjudicial, particularmente cuando el producto de la reacción se emplea como alimentación para una reacción de oxiclорación en la producción de percloroetileno y tricloroetileno, - puesto que estos materiales de elevada ebullición son craquinizados durante la reacción de oxiclорación produciendo materiales útiles como precursores del percloroetileno y tricloroetileno deseados. Estos resultados no se consiguen con capas de otros sólidos, por ejemplo carburo de silicio, soportes de porcelana, perlas de vidrio o similares. Cuando se emplean estos diferentes materiales, como se muestra más adelante en los ejemplos comparativos, entonces o los reactivos no reaccionan por completo o se producen reacciones violentas o incontrolables.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.

- La capa catalizadora, que sirve también de diluyente sólido de la reacción, es una capa de cloruro sódico, cloruro potásico o una mezcla de ambos, - cuyas partículas tienen un tamaño del orden de 2 a 100 standard estadounidenses y preferiblemente de 4 a 16. Las partículas inferiores a 100 mallas tienden a salir proyectadas del reactor, perdiéndose por consiguiente, en tanto que las partículas mayores son difíciles de obtener y en cualquier caso tienen una pequeña área su-
- 25.
  - 30.





y a los productos de la reacción permanecer en contacto con la capa durante tiempos más prolongados. Solo es necesario que el contacto se realice durante un tiempo suficiente para que ocurra una reacción completa. Preferiblemente, la capa tendrá de 127 a 1270 milímetros de profundidad.

5.

La capa es preferiblemente una capa fija de catalizador y partículas diluyentes, aunque es posible fluidificar el catalizador y diluyente si se encuentra en un tamaño fluidificable adecuado, concretamente de 30 a 100 mallas.

10.

Para la capa catalizadora y diluyente - puede emplearse cualquier aparato adecuado, siendo solo necesario permitir la alimentación de los reactivos - cloro y etileno, así como cualquier diluyente gaseoso o vaporoso que pueda emplearse, a través de la capa. Los gases productos son recuperados y usados como tales o destilados para separarlos, si se desea.

15.

El ritmo de flujo de los reactivos a través de la capa no es crítico, siempre que sea suficiente, acoplados con la profundidad de la capa catalizadora y diluyente y con el tamaño de partícula del catalizador-diluyente, para proporcionar el tiempo de permanencia de la invención, de 0,1 a 10 segundos aproximadamente. Unas capas más profundas permiten un flujo más rápido, y viceversa. Generalmente, el ritmo de flujo de la masa deberá ser aproximadamente de 5 a 500 cm<sup>3</sup>/segundo/cm<sup>2</sup>.

20.

25.

La reacción de cloro y etileno puede efectuarse adecuadamente entre /80 y 350°C, aunque es preferible operar entre 200 y 220°C. Las operaciones rea-

30.



lizadas sustancialmente por debajo de 80°C tienen por resultado una reacción lenta e incompleta, mientras que muy por encima de 350°C es difícil controlar las reacciones.

5. Los reactivos de este procedimiento son cloro y etileno. Se emplean en una relación molar de 1,1 a 2 moles de cloro por mol de etileno aproximadamente, y preferiblemente de 1,2 a 1,6 moles de cloro por mol de etileno. Si se emplean más de 2 moles aproximadamente de cloro por mol de etileno, la reacción es demasiado vigorosa y difícil de controlar. Si se usa menos de 1,1 moles de cloro por mol de etileno, tiene lugar una incompleta utilización de etileno.

10. Puede usarse un gas diluyente junto con los reactivos cloro y etileno. El diluyente puede emplearse en proporciones comprendidas entre el 0 y el 50% en peso de la alimentación gaseosa o vaporosa total. En los casos en que se emplee una baja relación entre cloro y etileno dentro de los límites de la invención, que se aproxime a 1,1 moles de cloro por mol de etileno, el diluyente no es realmente necesario, puesto que la reacción no tiene lugar vigorosamente. Cuando la reacción entre cloro y etileno es próxima al extremo superior de los valores señalados, concretamente del orden de 1,7 a 2 moles de cloro por mol de etileno, es deseable emplear un diluyente a fin de refrenar y controlar la reacción.

15. Como diluyente se emplea cualquier gas o vapor que sea inerte respecto a la reacción. Adecuados diluyentes incluyen al cloruro de hidrógeno, nitrógeno,

30.



pentackoroetileno y tetracloruro de carbono.

- El producto de la reacción contiene hasta una cantidad equimolar de tricloroetano respecto al dicloroetano cuando la reacción se efectúa con una relación molar entre cloro y etileno próxima a 2 a 1. -
5. Cuando se usa proporcionalmente menos cloro, por ejemplo en el extremo inferior de los valores señalados - (representados por 1,1 moles de cloro por mol de etileno), hasta un 90% del producto de la reacción es dicloroetano. La separación de estos productos y de los sub-
10. productos, cuando se desee, se lleva a cabo por medios convencionales, por ejemplo mediante fraccionamiento al vacío, absorción preferente, etc.

- Los siguientes ejemplos se ofrecen a título ilustrativo exclusivamente de la invención y no deberán considerarse en modo alguno como limitativos del ámbito de la misma.
- 15.

- Ejemplo 1-

- Se rellenó un tubo de vidrio de 25 mm. de diámetro interno, provisto de un pozo térmico de 10 mm, con sal de roca (halita, cloruro sódico de un tamaño de partícula de 4 a 8 mallas) en una profundidad de 558'8 milímetros. El tubo fué calentado en un horno eléctrico a 200°C y se introdujo en el reactor una corriente gaseosa que contenía 42,5 milimoles/minuto de etileno, 60 milimoles/minuto de cloro y 16 milimoles/minuto de cloruro de hidrógeno. La corriente del gas de salida pasó a través de una serie de trampas enfriadas a -78°C. El tiempo de contacto en la capa fué de 3 segundos aproximadamente. El producto fué recogido y pesado después de
- 20.
- 25.
- 30.



30 minutos de operación. El producto recogido mostró el siguiente análisis:

	<u>PRODUCTO</u>	<u>MILIMOLES MINUTO</u>
	1,2-dicloroetano	21,5
5.	1,1,2-tricloroetano	17,6
	1,1,2,2-tetracloroetano	1.45
	Pentacloroetano	1.23

Los restos de cloro y carbono fueron aproximadamente del 100%. Esto representaba una utilización del 98,5% del etileno y esencialmente de todo el cloro alimentado.

-Ejemplo 2-

Se emplearon el mismo reactor e iguales condiciones de reacción que en el ejemplo 1, con la excepción de que la alimentación entrante fué de 42,5 milimoles/minuto de etileno, 52,2 milimoles/minuto de cloro y 24 milimoles/minuto de cloruro de hidrógeno. La corriente producto fué recogida después de 30 minutos de operación y se analizó, con los siguientes resultados:

	<u>PRODUCTO</u>	<u>MILIMOLES MINUTO</u>
	1,2-dicloroetano	37,7
	1,1,2-tricloroetano	7.6
	1,1,2,2-tetracloroetano	0.31
	Pentacloroetano	0.53

Los restos de cloro y carbono fueron aproximadamente del 100%, indicando una utilización esencialmente completa del cloro y el etileno.

-Ejemplo 3-

Esta reacción ilustra el efecto de la temperatura sobre la distribución del producto. Se emplea



ron el mismo reactor e iguales condiciones de reacción que en ejemplo 1, con la excepción de que la temperatura de reacción fué de 150°C. Se obtuvieron los siguientes resultados:

5.	<u>PRODUCTO</u>	<u>MILIMOLES/MINUTO</u>
	1,2-dicloroetano	37,7
	1,1,2-tricloroetano	6.20
	1,1,2,2-tetracloroetano y pentacloroetano sim.	0.22

10. De nuevo, la utilización de cloro y etileno fué esencialmente del 100%.

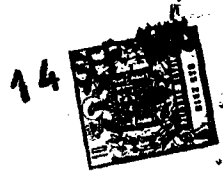
-Ejemplo 4-

Se rellenó un tubo de vidrio de 25 mm de diámetro interno, provisto de un pozo térmico de 10 mm, hasta una profundidad de 558'8 milímetros, con silvinita (50% de silvita, 50% de halita, tamaño en mallas de 4 a 8). El tubo fué calentado en un horno eléctrico a 325°C. Se introdujo en el reactor una corriente gaseosa de 21,25 milimoles/minuto de etileno, 30 milimoles/minuto de cloro y 15 milimoles/minuto de ácido -

20. clorhídrico, con un tiempo de contacto de 7 segundos. La corriente gaseosa de salida se pasó a través de una serie de trampas enfriadas a -78°C y después de 30 minutos el producto fué recogido, pesado y analizado. Se

25. obtuvieron los siguientes resultados:

	<u>PRODUCTO</u>	<u>MILIMOLES/MINUTO</u>
	Cloruro de vinilo	Infima cantidad
	1,2 dicloroetano	12.6
	1,1,2-tricloroetano	8.4
30.	1,1,2,2-tetracloroetano	0.25



Los restos de cloro y carbono fueron aproximadamente del 100%, indicando unas producciones del 100% aproximadamente.

-Ejemplo 5-

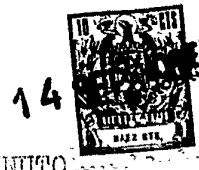
5. Se emplearon el mismo reactor e iguales condiciones de reacción que en el ejemplo 4, con la excepción de que la capa se rellenó con silvita (98,5% de cloruro potásico y 1,3% de cloruro sódico, tamaño en mallas de 4 a 8). Se obtuvieron los siguientes resultados:
- 10.

<u>PRODUCTO</u>	<u>MILIMOLES/MINUTO</u>
1,2-dicloroetano	13.6
1,1,2-tricloroetano	6.8
1,1,2,2- tetracloroetano	0.8

15. El resto de carbono fué del 99,0% aproximadamente y el resto de cloro del 99,5% aproximadamente.

-Ejemplo A-Comparativo-

20. Este ejemplo se efectuó para demostrar los resultados obtenidos cuando se emplearon otras capas diluyentes catalizadoras. En este caso, se empleó cloruro cálcico de un tamaño de partículas de 4 a 8 mallas, en lugar de la capa diluyente catalizadora del ejemplo 4, bajo las mismas condiciones empleadas en dicho ejemplo.
25. En producto de esta reacción mostró el siguiente análisis:



	<u>PRODUCTO</u>	<u>MILIMOLES/MINUTO</u>
	Cloruro de vinilo	6.8
	Cloruro de vinilideno	4.3
	<u>Cis y trans-dicloro- etileno</u>	1.4
5.	1,2-dicloroetano	Cantidad ínfima
	1,1,2-tricloroetano	0.1
	Tetracloroetano	0.5
	Materiales desconocidos de elevada ebullición	8.15

10. Tuvo lugar una carbonización y cocción - considerables en la capa. Se produjo la formación de alquitrán en todo el sistema, teniendo lugar la formación de polímero en el tubo de salida del producto.

-Ejemplo B-Comparativo-

15. En este ejemplo se compara la eficacia del catalizador de cloruro sódico usado en el anterior ejemplo 1 con la eficiencia de otros materiales típicos de la capa. El material al que se hace referencia seguidamente en a., b. y c. se empleó bajo las mismas condiciones con que se utilizó cloruro sódico en el -

20. ejemplo 1. Los resultados se resumen seguidamente:



	<u>Catalizador</u>	<u>Resultados</u>
	a. Carburo de silicio, 4 a 8 mallas	Exotermia violenta e incontrolable, considerable carbonización. Reco- gida imposible
5.	b. Soportes de Intalox (cerámica) 4 a 8 mallas	<u>mmoles/min.</u> 1,2-dicloroetano 23.3 1,1,2-tricloroetano 4.9 trans-1,2-dicloro- etileno 0.1 Los materiales desconoci- dos fueron el 16,3% del - producto total; el 21,5% del cloro introducido se recuperó sin reaccionar.
10.	c. Perlas de vidrio, 4 a 8 mallas	Desarrollo de puntos ca- lientes en la capa, con notable carbonización jun- to a su parte superior. El resto de carbono fué del - 80% aproximadamente
15.		<u>mmoles/min.</u> 1,2-dicloroetano 19.1 1,1,2-tricloroetano 13.5 1,1,2,2-tetracloroetano 1.6 pentacloroetano 2.2
20.	d. Halita (cloruro sódico), 4 a 8 mallas  (diluyente catalizador de nuestra invención)	<u>mmoles/min.</u> 1,2-dicloroetano 21.5 1,1,2-tricloroetano 17.6 1,1,2,2-tetracloro- etano 1.45 pentacloroetano 1.23 Los restos de cloro y carbono fueron aproxi- madamente del 100%. Esto representaba la utiliza- ción del 98,5% del etileno y esencialmente de todo el cloro alimentados
25.		Los anteriores ejemplos demuestran la extremada -
		eficiencia de la reacción en fase vapor de cloro y etileno en
		presencia del cloruro sódico, cloruro potásico o de ambos mez-
		clados, como catalizador y diluyente. Los ejemplos comparativos
		demuestran que las mismas técnicas empleadas con otros materia-
30.		les de la capa no proporcionan ni mucho menos la reacción con-



trolada y altamente eficiente obtenida con el catalizador de la presente invención.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del

5. 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 se refiere a una Solicitud
10. de Patente presentada en norteamérica nº. 287.299 de 14 de Septiembre de 1.965 acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por
15. 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE DI- Y TRICLORO-ETANO" caracterizándose por lo siguiente:
1. Procedimiento para la producción de di- y tricloro-etano con elevados rendimientos en una reacción de corta duración, caracterizado porque comprende
20. la puesta en contacto de vapores de cloro y etileno a una temperatura de 80 a 350°C y más particularmente de 200 a 220°C en una relación molar de cloro a etileno de 1,1 a 2:1, y mejor aún de 1'2 a 1'6:1 durante 0,1 segundo por lo menos, en una capa catalizadora y diluyente de partículas de 2 a 100 mallas y particularmente de 4 a 16 mallas
25. de cloruro sódico, cloruro potásico o mezclas de ambos, y la recuperación de los productos de reacción gaseosos que contienen al dicloroetano y tricloroetano citados.
2. "Procedimiento para la producción de di- y tricloro-etano" tal y como queda sustancialmente descri-
- 30.



to en la presente Memoria.

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

14 SEP 1967

Madrid,

PMC CORPORATION

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
p. p. Firmador: F. Hernández Ruiz