

14 SEP



PATENTE DE INVENCION

Order Letter No. 2228

331187

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR DICLOROETANO".

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

Este invento se refiere a la producción de dicloroetano, y particularmente a un proceso de fase de vapor eficiente y de corta duración para producir esta materia por medio de etileno y cloro.

5.

La producción de dicloroetano con



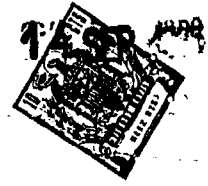
5. grandes rendimientos es difícil y costosa por los métodos conocidos hasta la fecha. Los métodos anteriores han producido frecuentemente reacciones de fase líquida, las cuales producen mezclas de dicloroetano y otras materias que deben ser destiladas o tratadas de otra manera para separar el producto dicloroetano deseado.

10. En la solicitud de patente española Nº 331.187 se describe un método para la producción de mezcla de dicloroetano y tricloroetano por contacto en fase de vapor de cloro y etileno en proporción molar de 1.1 a 2:1, de cloro a etileno, durante 0.1 segundos como mínimo en la presencia de un lecho de catalizador y diluyente de partículas de cloruro sódico, cloruro potásico o mezcla de estos dos cloruros, que tengan un tamaño de partícula de alrededor de 2 a 100 mallas.

15. La reacción se realiza alrededor de 80° a 350°C. y utiliza esencialmente todo el cloro y etileno disponible, dando mezclas de dicloroetano y tricloroetano.

20. El método de la solicitud pendiente anteriormente mencionada, es un medio excelente para producir estas mezclas. Sin embargo continua siendo necesario el aislar el producto dicloroetano si se desea conseguirlo puro y se desea procurar un proceso rápido y eficiente para producir dicloroetano.

25. Se ha descubierto ahora que el dicloroetano esencialmente puro se puede producir en grandes cantidades por medio de una simple modificación del proceso de la solicitud pendiente arriba mencionada.



5. En este nuevo y mejorado proceso, el cloro y el etileno se asocian en fase de vapor durante 0.1 segundos como mínimo, y a 80° a 350°C., y preferentemente de 200° a 220° C., con un lecho de catalizador y diluyente de partículas de cloruro sódico, cloruro potásico ó mezcla de cloruro sódico y cloruro potásico de 2 a 100 mallas, standard norteamericanas, y preferiblemente de 4 a 16 mallas.
10. La mejora, que hace posible conseguir dicloroetano esencialmente puro, implica el emplear en la mezcla de reacción por fase de vapor una cantidad de oxígeno catalizadora y reguladora de la reacción, preferentemente en forma de aire; esta cantidad catalítica es de 0,01 a 2,0% de la cantidad total de cloro, etileno y oxígeno.
15. Cuando se emplea el aditivo aire como portador de oxígeno como fuente de oxígeno, el cálculo de la cantidad de aire a emplear se puede hacer simplemente multiplicando por cinco la cantidad de oxígeno calculada, ya que el aire se compone esencialmente de un 20% de oxígeno. Es obvio que se pueden emplear otras mezclas de oxígeno con gases inertes a esta reacción, calculándose las cantidades de estas mezclas, como en el caso del aire, sobre la base de su contenido de oxígeno.
- 20.
- 25.
30. Muy sorprendentemente, al efectuarse la reacción en presencia de oxígeno, preferentemente en forma de aire, éste regula la reacción del cloro y etileno para dar dicloroetano esencialmente puro, sea ó no el etileno y el cloro suministrado en cantidades



estequiométricas para proporcionar el dicloroetano.

5. Contrasta esto con la marcha de tal reacción en ausencia de la cantidad de oxígeno catalítica y reguladora de la reacción; las reacciones efectuadas sin oxígeno producen mezclas de dicloroetano y tricloroetano, incluso donde se emplean cantidades estequiométricas de cloro y etileno necesarias para producir dicloroetano.

10. En el caso de la reacción regulada del presente invento, en que se emplea oxígeno en la alimentación de reacción, si existe un exceso de cloro en la mezcla de reacción, éste, simplemente pasa a través del reactor y se recupera como tal.

15. El oxígeno añadido a la reacción puede ser introducido como tal, o como mezcla de oxígeno con otros gases o vapores inertes a la reacción. Se añade preferentemente en la forma de aire.

20. En cualquier caso, la cantidad de oxígeno presente es de 0,01 a 2% de la cantidad total de oxígeno, cloro y etileno alimentado, y como arriba se indica, el cálculo de la cantidad de aire a emplear se hace simplemente multiplicando por cinco la cantidad de oxígeno.

25. El lecho catalizador, que también sirve como diluyente de reacción sólido, es un lecho de partículas de cloruro sódico, cloruro potásico ó una mezcla de partículas de cloruro sódico y cloruro potásico que tengan un tamaño de partícula del orden de 2 a 100 mallas standard norteamericanas, y preferiblemente
30. de 4 a 16 mallas standard norteamericanas. Las partícu-



5. las menores de 100 mallas tienden a escapar del reactor y se desperdician, mientras que las partículas mayores son difíciles de obtener, y en cualquier caso disponen de una pequeña área de contacto con los gases de la reacción con respecto a las partículas empleadas aquí.
- Una materia particularmente útil para el lecho catalizador es la sal gema, una forma de la cual puede obtenerse como Halita, producida por International Salt Co. con un tamaño de partícula de 4 a 16 mallas standard norteamericanas.
10. Otra materia útil es la Silvinita, que es un mineral natural compuesto de 50 partes de cloruro sódico a 50 partes de cloruro potásico en proporción molar.
15. Esta proporción de cloruro sódico y cloruro potásico en la silvinita es variable y depende del origen del mineral, puede variar hasta el 60% ó mas en cualquiera de ellos.
20. Se pueden incluir en el lecho pequeñas cantidades de sólidos inertes o catalíticos a la reacción, hasta un 20% del peso total del lecho, siempre que, (si son catalíticos) no aceleren la reacción demasiado, ni (si son inertes) hagan necesario un costoso lecho grande. Sin embargo, es preferible emplear
25. lechos compuestos esencialmente en su totalidad de los referidos cloruros.
30. El lecho se facilita en una profunda que permite el requerido tiempo de permanencia de 0,1 segundos como mínimo, y preferiblemente de no mas de alrededor de 10 segundos. El límite máximo de tiempo



de contacto se fija solamente por razones económicas, pudiendose permitir que los reactantes gaseosos y productos de reacción permanecen en contacto con el lecho por mas tiempo. Es necesario solamente que el contacto sea por el tiempo suficiente que permita se realice una reacción completa. Es preferible que la profundidad del lecho sea de 0,127m a 1,270m.

El lecho es preferentemente un lecho firme de partículas catalizadoras y diluyentes, aunque se pueden fluidificar el catalizador y el diluyente si tienen el tamaño apropiado, o sea de 30 a 100 mallas.

Puede usarse cualquier aparato adecuado para el lecho catalizador y diluyente, siendo necesario solamente proveer la alimentación de los reactivos cloro y etileno y del catalizador y controlador de reacción y cualquier diluyente gaseoso o de vapor que pueda ser usado. Los gases del producto se recuperan y son usados como tales, ó si se desea, se destilan para separarlos.

La velocidad de paso de los reactivos a través del lecho no es crítico, mientras que sea suficiente para proporcionar el deseado tiempo de permanencia de por lo menos 0,1 segundos, ajustandose al espesor del lecho catalizador y diluyente y al tamaño de partícula del catalizador-diluyente. Los lechos mas profundos permiten un paso mas rápido y viceversa. Generalmente la velocidad de paso debería ser de 5 a 500 cc./ segundo/cm².

La reacción de cloro y etileno puede efectuarse convenientemente alrededor de 80° a 350° C.



5. aunque se prefiera operar alrededor de 200° a 220° C. Las operaciones substancialmente por debajo de los 80° C. resultan en una lenta e incompleta reacción, mientras que es difícil controlar las reacciones realizadas muy por encima de los 350°C.

10. Los reactivos en el proceso son cloro y etileno, y se usan en una proporción molar de por lo menos 1 mol de cloro por mol de etileno. Solamente un mol de cloro reacciona con el etileno, por lo tanto el uso de mas de 1 mol de cloro exige, bien el desperdiciar el excedente que pasa sin reaccionar a través del reactor, o recuperarlo, por lo tanto el uso de cloro en exceso no es deseable economicamente. Sin embargo, el proceso es eficaz incluso con un exceso de cloro, por ejemplo del orden de hasta 2 moles de cloro por mol.

15. Se puede usar un gas diluyente juntamente con el cloro, etileno y oxígeno. El diluyente se puede usar en cantidades desde cero hasta cerca del 50% del peso total de la alimentación de gases o vapores.

20. El uso de un diluyente es deseable para controlar la reacción, particularmente donde se emplean las temperaturas mas altas de los límites de temperatura citados. Se puede usar como diluyente cualquier gas o vapor que sea inerte a la reacción. Se incluyen como diluyentes adecuados el cloruro de hidrógeno, nitrógeno, percloroetileno

25. y el tetracloruro de carbono.

30. El producto de la reacción contiene 1,2-dicloroetano, y cualquier exceso de cloro que pueda alimentarse por encima de la cantidad estequiométrica necesaria para la producción de 1,2-dicloroetano por me-



dio de etileno. Cualquier exceso de cloro es simplemente recuperado mediante técnicas conocidas.

Los siguientes ejemplos se presentan solamente como ilustración de este invento y de ningún modo se considerarán como límites del alcance del mismo.

5.

EJEMPLO 1

Se llenó un tubo de cristal de 25 mm. de diámetro interior y 10 mm. de pozo térmico con sal gema (Cloruro sódico Halita con un tamaño de partícula de 4-8 mallas) hasta un espesor de 0,5588 metros. Se calentó el tubo a 200° C. en un horno eléctrico y se alimentó el reactor con una corriente de gas conteniendo 21,25 milimoles (de ahora en adelante citados como mmoles) de etileno por minuto, 30 mmoles de cloro por minuto (esto representa un exceso de cloro), 16 mmoles de nitrógeno por minuto, y 2 mmoles de aire por minuto. La corriente de gas de salida pasó a través de una serie de sifones enfriados a -78° C. El tiempo de contacto del lecho fué de alrededor de 7 segundos. Después de fluir el producto durante 30 minutos, se recogió y se analizó, con los siguientes resultados:

10.

15.

20.

<u>PRODUCTO</u>	<u>MMOLES POR MINUTO</u>
1,2-dicloroetano	21,25

25.

Se recuperó el exceso de cloro y los residuos del cloro y carbono fueron de cerca del 100%, indicando una conversión del etileno a dicloroetano esencialmente del 100%.

EJEMPLO 2

30.

Se empleó en este ejemplo el mismo reactor y las mismas condiciones de reacción del ejemplo



1, con la excepción de que la Halita se reemplazó por sal gema Morton's Southern Star, cuyo análisis dio 99,6% de cloruro sódico con un tamaño de partícula de 4 a 8 mallas.

5. Se recogió el producto y analizado dió el siguiente resultado:

<u>PRODUCTO</u>	<u>MMOLES POR MINUTO</u>
1,2-dicloroetano	21,25

10. Se recuperó el exceso de cloro y se determinó que los residuos de cloro y carbono eran esencialmente del 100%. Esto indicó una conversión de etileno a dicloroetano de esencialmente el 100%.

EJEMPLO 3

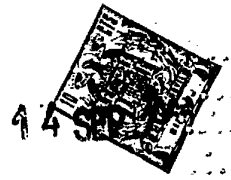
15. Se empleó el mismo reactor y las mismas condiciones de reacción que en el ejemplo 2, con la excepción de que la alimentación de entrada fué 21,25 mmoles de etileno por minuto, 21,25 mmoles de cloro por minuto (iguales cantidades molares de etileno y cloro) 60 mmoles de nitrógeno por minuto y 2 mmoles de aire por minuto. Se obtuvieron los siguientes resultados al recoger una muestra del producto y analizarla:

<u>PRODUCTO</u>	<u>MMOLES POR MINUTO</u>
1,2-dicloroetano	21,25

El resultado fue 100%.

25. EJEMPLO 4

30. Se empleó en este ejemplo el mismo reactor y la misma carga que en el ejemplo 1, con la excepción de la temperatura que se cambió a desde 270° a 280° C. Los resultados del análisis del producto fueron los siguientes:



<u>PRODUCTO</u>	<u>MMOLES POR MINUTO</u>
1,2-dicloroetano	21,25

5. Se recuperó el exceso de cloro y se determinó que los residuos de cloro y carbono eran esencialmente del 100%. Esto indicó una conversión de etileno a dicloroetano de esencialmente el 100%.

EJEMPLO COMPARATIVO A

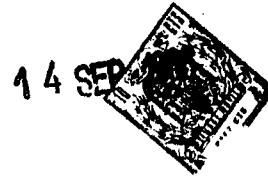
10. Se empleó el mismo reactor y las mismas condiciones de reacción que en los ejemplos 1 y 2, con la excepción de que la carga de entrada fué de 21,25 mmoles de etileno por minuto, 30 mmoles de cloro por minuto (exceso de cloro), 16 mmoles de nitrógeno por minuto y nada de aire. Se recogió el producto y fué analizado como sigue:

<u>PRODUCTO</u>	<u>MMOLES POR MINUTO</u>
1,2-dicloroetano	10,75
1,1,2-tricloroetano	8,8
1,1,2,2-tetracloroetano	0,72
1,1,1,2-tetracloroetano	0,62

20. Se observará que en ausencia de aire, la reacción de sustitución se realizó produciendo una mezcla de etanos clorados.

EJEMPLO 5

25. Se rellenó un tubo de cristal de 25 mm. de diámetro interior y 10 mm. de pozo térmico con Silvinita (50% cloruro sódico, 50% cloruro potásico) de un tamaño de malla de 4 a 8, a un espesor de 0.5588 metros. Se calentó el tubo de 225° a 270° C. en un horno



5. eléctrico, y se alimentó el reactor con una corriente de gas conteniendo 21,25 mmoles de etileno por minuto, 30 mmoles de cloro por minuto (un exceso de cloro), 16 mmoles de nitrógeno por minuto y 2 mmoles de aire por minuto; la corriente de gas saliente pasó a través de una serie de trampas enfriadas a -78° C. Después de 30 minutos se recogió y analizó el producto dando los siguientes resultados:

	<u>PRODUCTO</u>	<u>MMOLES POR MINUTO</u>
10.	1,2-dicloroetano	21,25

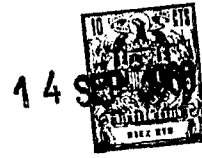
Se recuperó el exceso de cloro, siendo los residuos de cloro y carbono alrededor del 100%. Esto indicó una conversión del etileno a dicloroetano esencialmente completa.

15. EJEMPLO 6

20. Se emplearon las mismas condiciones de reacción y el mismo reactor que en el ejemplo 5, con la excepción de que el lecho se reemplazó por Silvinita (98,5% KCl) con un tamaño de malla de 4 a 8. Después de 30 minutos se recogió y analizó el producto con los siguientes resultados:

	<u>PRODUCTO</u>	<u>MMOLES POR MINUTO</u>
	1,2-dicloroetano	21,25

25. Se recuperó el exceso de cloro, calculandose un 100% los residuos de cloro y carbono. Esto indicó una conversión del etileno a dicloroetano esencialmente completa.



5. Los ejemplos anteriores demuestran la facultad singular de producir dicloroetano esencialmente puro, en un tiempo extremadamente rápido y con una eficacia extremadamente alta, del proceso de reacción llevado a cabo en presencia de la indicada cantidad de aire catalítica y reguladora de la reacción. Es muy sorprendente que esta regulación decisiva se efectúa simplemente por la adición de la pequeña cantidad de aire u oxígeno, realizándose la misma reacción en ausencia de aire u oxígeno dando mezclas de dicloroetano con otros productos.

N O T A

15. 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 de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, con fecha 14 de Septiembre de 1.965 n° 487.316, 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 20 años en España, sobre: "Procedimiento para producir dicloroetano", caracterizándose por lo siguiente:

30. 1ª.-Procedimiento para producir dicloroetano esencialmente puro y con alta producción o rendimiento en un corto periodo de reacción, caracterizado porque comprende poner en contacto vapores de cloro y



5. etileno en una proporción molar de por lo menos 1 mol de cloro por mol de etileno y en presencia de una cantidad catalítica y reguladora de la reacción del 0,01 al 2% en peso de oxígeno basado en el peso total de los vapores de cloro, etileno y oxígeno, a una temperatura de 80°C a 350°C durante un 0,1 de segundo por lo menos en un lecho de catalizador y diluyente de partículas de 2 a 100 mallas de cloruro sódico, cloruro potásico o las mezclas de dicho cloruro de sodio y cloruro de potasio y recuperar dicho cloroetano.
10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el oxígeno se introduce en aire, siendo la cantidad de aire del 0,05 al 10% del peso total del cloro, etileno y oxígeno.
15. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el lecho de catalizador y diluyente es cloruro de sodio.
20. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el lecho de catalizador y diluyente es cloruro de potasio.
25. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el lecho de catalizador y diluyente es una mezcla de cloruro de sodio y cloruro de potasio.
30. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción molar de cloro a etileno es de aproximadamente 1:1, la temperatura es del orden de 200°C a 220°C y el tamaño de partícula de los componentes del lecho de catalizador y diluyente es de 4 a 16 mallas.



7^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el lecho de catalizador y diluyente es un lecho fijo.

5. 8^a.- "Procedimiento para producir dicloroetano", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 SEP 1968
J. GOMEZ ACEDO Y MODER
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz
FMC CORPORATION

10.