

354038

PATENTE DE INVENCION

---

---

PC 909.

---

18 MAY



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"PROCEDIMIENTO DE OXICLORACION DEL ETILENO".

---

*Solicitante:* PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINTE-GOBAIN,  
entidad francesa, residente en: 16, Avenue  
Matignon, PARIS 8<sup>e</sup>, Francia.

---

Este invento tiene por objeto un procedimiento continuo de obtención simultánea de dicloro-1,2-etano, de tricloro-1,1,2-etano y de tetracloro-1,1,2,2-etano, por oxiclорación del etileno en lecho fijo.

5.

Es bien sabido que la oxiclорación del etileno

18 MAY



- en presencia de un lecho fijo de catalizador adecuado, proporciona dicloro-1,2-etano. Se sabe también que la reacción de oxiclорación puede continuarse y proporcionar otros compuestos clorados del etano y del etileno,
5. tales como, entre otros, los dicloroetilenos, el tricloroetileno, el tricloro-1,1,2-etano y el tetracloro-1,1,2,2-etano. Sin embargo, los procedimientos de la técnica anterior, en especial los que utilizan un solo y único catalizador en una sola zona de reacción, no
10. permiten producir cantidades importantes de compuestos saturados en  $C_2$  más clorados que el dicloro-1,2-etano, sin que se produzcan simultáneamente reacciones parásitas, tales como la combustión y de oxidación parcial del etileno y/o las reacciones de deshidrocloración
15. que dan lugar a compuestos clorados no saturados en  $C_2$ . En efecto, en las regiones más calientes de la zona catalítica, que se desarrollan a causa de la exotermicidad de la reacción, la concentración en dicloro-1,2-etano es reducida, y las reacciones de formación de
20. tricloro-1,1,2-etano y de tetracloro-1,1,2,2-etano no se producen prácticamente, por falta de dicloro-1,2-etano. Además, en las zonas catalíticas que siguen a las regiones más calientes, la concentración de los reactivos dicloro-1,2-etano, ácido clorhídrico y oxígeno, es elevada, pero la temperatura es relativamente
25. baja y las reacciones de formación de tricloro-1,1,2-etano y de tetracloro-1,1,2,2-etano que tienen energías de activación elevadas, se desarrollan con una velocidad débil.
30. Además, los catalizadores corrientemente



utilizados en la oxiclорación del etileno, dan origen a una reacción que conduce, esencialmente, al dicloro-1,2-etano.

5. Este invento tiene por objeto un nuevo procedimiento de oxiclорación del etileno, que permite obtener, por el contrario, compuestos clorados saturados en  $C_2$ , especialmente, además del dicloro-1,2-etano, proporciones importantes de tricloro-1,1,2-etano y de tetracloro-1,1,2,2-etano, por ejemplo de, por lo menos, 8% molar con respecto al etileno transformado y con preferencia de 10 a 15% molar y que pueden llegar a veces a 20% molar. El tricloro-1,1,2-etano y el tetracloro-1,1,2,2-etano son compuestos interesantes, bien por sí mismos o bien como materia prima de fabricación de cloruro de vinilideno, de dicloroetilenos y de tricloroetileno.
10. Este invento tiene además por objeto, un nuevo sistema catalítico utilizado en la aplicación práctica del procedimiento de oxiclорación del etileno.
15. De acuerdo con dicho procedimiento de oxiclорación, se hace pasar un gas constituido esencialmente por etileno, ácido clorhídrico y un gas que contenga oxígeno molecular, a través de dos zonas sucesivas, adyacentes o separadas, de catalizadores en lecho fijo, funcionando en condiciones de marcha distintas, de tal modo que la velocidad global de las reacciones en la segunda zona, si se alimentara en las mismas condiciones de marcha que la primera, sería superior a la velocidad global de las reacciones en la primera zona.
20. La diferenciación de las condiciones de
- 25.
- 30.



marcha de acuerdo con este invento, se obtiene formando combinaciones de los distintos medios sobre los cuales pueda actuarse, y que son especialmente: la naturaleza del catalizador, las secciones respectivas de las dos zonas, la temperatura, la presión, el caudal de alimentación, el grado de conversión del etileno a la salida de la primera zona, y las relaciones molares de los reactivos en la alimentación.

De acuerdo con este invento, un medio de realizar esta diferencia de funcionamiento de las dos zonas catalíticas, consiste en utilizar uno o varios dispositivos tubulares o multitubulares en los que la segunda zona de catalizador se dispone en tubos cuyo diámetro es superior al de los tubos que contienen la primera zona de catalizador; con preferencia, la relación de los diámetros de estos tubos es superior a 1 e inferior o igual a 3.

Otro modo de conseguir esta diferencia de funcionamiento, consiste en disponer en la segunda zona, un catalizador cuya actividad sea superior a la del catalizador de la primera zona. Por ejemplo, el catalizador de la primera zona puede estar constituido por un agente catalítico depositado sobre un soporte de superficie específica media inferior a  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  que comprenda una distribución de diámetro de poros de 0,05 a 10 micras, mientras que el catalizador de la segunda zona puede hallarse constituido por un agente catalítico, idéntico o distinto del de la primera zona, pero depositado sobre un soporte que tenga una superficie específica media, por lo menos,



un 10% superior a la del soporte de la primera zona, pero sin rebasar, en la mayoría de los casos,  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  con una distribución de los diámetros de poros comprendida también entre 0,05 y 10 micras.

5. En esta memoria, se utiliza la expresión "superficie específica media" dado que si se realiza una serie de tomas de muestra de catalizador en distintos puntos del lecho catalítico, para determinar la superficie específica del soporte por el método B.E.T., los resultados de las mediciones acusan una dispersión sin que, sin embargo, los valores de las mediciones más alejados se separen en más del 100% del valor medio.  
El tamaño de las partículas de catalizador, en general, es de 1 a 15 mm. Puede ser ventajoso, en especial, cuando los diámetros de los tubos de las dos zonas son próximos o iguales, utilizar una granulometría de catalizador de la segunda zona más reducida que la del catalizador de la primera zona sin, sin embargo, ser inferior a 1 mm.
- 10.
- 15.
20. Otro parámetro de marcha, susceptible de ser distinto en las dos zonas de reacción, es la temperatura.  
Así, en un modo preferido de realización del procedimiento, se hacen pasar los reactivos etileno, ácido clorhídrico y gas que contiene oxígeno molecular,
25. a través de la primera zona catalítica que se eleva a una temperatura comprendida entre 250 y 400°C, y más especialmente entre 280 y 370°C y luego se admite el efluente de esta primera zona en la segunda, cuya temperatura se regula a un valor comprendido entre 255 y
- 30.



410°C y, más especialmente, entre 285 y 400°C, fijando la temperatura de las regiones más calientes de la segunda zona a un valor de 5 a 50°C superior a la temperatura de las regiones más calientes de la primera zona.

5.

De acuerdo con una forma especialmente ventajosa de este invento, se realiza la oxiclорación bajo una presión comprendida entre 1 y 10 bares absolutos y, con preferencia de 2 a 7 bares absolutos. Se

10.

prefiere operar en la segunda zona catalítica bajo una presión superior a la atmosférica, dado que ésto favorece la formación de tricloro-1,1,2-etano y de tetracloro-1,1,2,2-etano. Sin embargo, en ciertos casos en

15.

los que se hacen variar otros parámetros distintos de la presión, puede reinar en la primera zona catalítica una presión igual a la de la segunda zona catalítica.

De modo general, el caudal de alimentación en etileno es de 0,5 a 12 moles/h/l de catalizador y, con preferencia, de 2 a 9 moles/h/l de catalizador.

20.

De acuerdo con una forma especial de aplicación práctica del procedimiento, se regulan las condiciones de marcha de tal modo que, en la primera zona de catalizador, no se convierta más que de 40 a 80% del etileno puesto en juego en el procedimiento. Esto

25.

puede conseguirse, por ejemplo, mediante la introducción, en la segunda zona de catalizador, de una fracción de uno o de varios reactivos -etileno, ácido clorhídrico y/o gas que contenga oxígeno molecular- fracción que luego puede constituir hasta el 60% molar de la can-

30.

tidad total de este reactivo o reactivos. Es también



posible regular el grado de conversión del etileno en la primera zona, fijando conjuntamente los caudales de reactivos en la primera zona, y la temperatura de reacción de esta zona, a valores adecuados.

5. La relación molar de alimentación global  $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_4$  utilizada está comprendida entre 1,8 y 3, con preferencia entre 2,1 y 2,5, y la relación molar de alimentación global  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_4$  está comprendida entre 0,5 y 1,5, con preferencia entre 0,6 y 0,8.

10. El soporte del agente catalítico, de acuerdo con este invento, está constituido por una o varias sustancias, tales como, entre otras y sin que la lista siguiente sea limitativa: la sílice, los silicatos, las arcillas, los alúmino-silicatos, la magnesia, el grafito y, con preferencia, la alúmina.

15. Se obtienen muy buenos resultados con un soporte de catalizador de alúmina, de superficie específica media inferior a  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  en la primera zona y de superficie específica media inferior a  $4 \text{ m}^2/\text{g}$  en la segunda zona de catalizador.

20. El agente catalítico puede ser idéntico o diferente en las dos zonas sucesivas de catalizador. Los agentes catalíticos utilizados en este procedimiento, están constituidos esencialmente por un compuesto, como mínimo de la lista de cuerpos siguientes:
25. metales alcalinos, metales alcalino-térreos, bismuto, cadmio, cromo, cobalto, cobre, estaño, hierro, magnesio, manganeso, níquel, platino, tierras raras, torio, vanadio, zinc y zirconio.

30. Este invento, además y a título de producto



industrial, se relaciona con los productos clorados obtenidos con el procedimiento antes descrito.

Los ejemplos siguientes tienen por único fin el aclarar mejor los distintos aspectos del invento y no han de considerarse como limitadores de su alcance.

5.

EJEMPLO 1 -

En una primera zona de reacción, constituida por un reactor tubular de níquel de 32 mm de diámetro y de 3700 mm de longitud, se cargan 2,74 l. de catalizador constituido por esferillas de alúmina de 3 a 5 mm de diámetro, con una superficie específica media de 1 m<sup>2</sup>/g en poros de 0,2 a 8 μ e impregnadas con 5% en peso de cobre bajo la forma de CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O y 3% en peso de potasio bajo la forma de KCl.

10.

15.

Una segunda zona de reacción, constituida por un reactor tubular de Inconel (con un contenido de 73% en peso de níquel) de 65 mm de diámetro, se carga, en una longitud de 3,50 m, con esferillas de alúmina de 3 a 6 mm de diámetro, que ofrecen una superficie específica media de 2 m<sup>2</sup>/g en poros de 0,1 a 1 micra e impregnadas con 5% en peso de cobre bajo la forma de CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O y 3% en peso de potasio bajo la forma de KCl.

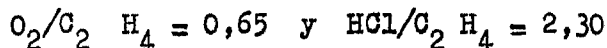
20.

25.

Los dos reactores tubulares, unidos en serie, se alimentan con una mezcla gaseosa de etileno, ácido clorhídrico y aire. El caudal total de etileno es de 2,1 moles/h/l de catalizador.

30.

Las relaciones molares de alimentación de los reactivos, tienen por valor:



La presión de los reactivos a la entrada del primer reactor es de 1,5 bares, mientras que la presión de los reactivos del segundo reactor es de 1,2 bares.

5. Los dos reactores, que están dotados de una circulación de un fluido cambiador de calor en doble envoltura, se calientan hasta iniciarse la reacción.

10. La temperatura de la región más caliente en el primer reactor, es de 350-360°C; la temperatura de la región más caliente del segundo reactor es de 385-395°C.

Se obtienen los resultados siguientes:

A la salida de la primera zona de reacción.

- grado de conversión global del etileno.. : 78,0 %
- 15. - grado de conversión del etileno en dicloro-1,2-etano ..... Xa : 76,3 %
- grado de conversión del etileno en tricloro-1,1,2-etano ..... Xb : 1,0 %
- grado de conversión del etileno en tetracloro-1,1,2,2-etano ..... Xc : 0,1 %
- 20. - grado de conversión del etileno en dicloroetilenos ..... : 0,1 %
- grado de conversión del etileno en cloruro de vinilo ..... : 0,2 %
- 25. - grado de conversión del etileno en productos diversos ..... : 0,3 %

El rendimiento en dicloro-1,2-etano, tricloro-1,1,2-etano y tetracloro-1,1,2,2-etano es de 77,4%, con respecto al etileno empleado.

30. La relación  $(Xb + Xc)/(Xa + Xb + Xc)$  expresada



en porcentaje es igual a 1,4.

A la salida de la segunda zona de reacción.

- grado de conversión global del etileno .. : 99,5 %
- grado de conversión global del ácido clorhídrico ..... : 89,7 %
- 5. - grado de conversión del etileno en dicloro-1,2-etano ..... Xa : 86 %
- grado de conversión del etileno en tricloro-1,1,2-etano ..... Xb : 9,0 %
- 10. - grado de conversión del etileno en tetracloro-1,1,2,2-etano ..... Xc : 0,9 %
- grado de conversión del etileno en dicloroetileno ..... : 0,5 %
- grado de conversión del etileno en cloruro de vinilo ..... : 2,2 %
- 15. - grado de conversión del etileno en productos diversos; es de 0,5%, siendo de 0,4% la de CO, CO<sub>2</sub>

20. El rendimiento en dicloro-1,2-etano y tricloro-1,1,2-etano y tetracloro-1,1,2,2-etano es de 95,9% con respecto al etileno empleado.

La relación  $(Xb + Xc)/(Xa + Xb + Xc)$  expresada en porcentaje es igual a 10,1.

25. En un primer ensayo de comparación, el catalizador cargado en el primer reactor es alúmina de granulometría de 3 a 5 mm presentando una superficie específicamente media de 3,5 m<sup>2</sup>/g en poros de 0,1 a 2 μ e impregnada con 5% en peso de cobre bajo la forma de CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O y con 3% en peso de potasio bajo la forma de KCl.

30.



La temperatura del fluido cambiador de calor se aumenta muy progresivamente, hasta iniciarse la reacción. A partir de este momento se desarrolla un punto caliente cuya temperatura aumenta con gran rapidez, y se hace incontrolable.

5. A pesar de un descenso rápido de la temperatura del fluido cambiador de calor hasta 200°C, la temperatura del punto caliente alcanzado después, excede de 550°C.

10. Los análisis de los efluentes gaseosos evidencian la existencia de un grado de conversión del etileno en gas carbónico y en óxido de carbono, superior al 15%, que resulta de la combustión del etileno.

15. Los caudales de la alimentación han de cortarse inmediatamente por razones de seguridad, sin que haya podido estabilizarse la temperatura del punto caliente.

20. En un segundo ensayo comparativo, el soporte de catalizador cargado en el segundo reactor, es alúmina de granulometría de 3 a 6 mm de diámetro, con una superficie específica media de 0,6 m<sup>2</sup>/g, en poros de 0,5 a 10 μ e impregnada con 5% en peso de cobre bajo la forma de CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O y con 3% en peso de potasio bajo la forma de KCl. El catalizador del primer reactor es idéntico al del ejemplo 1.

25. Las temperaturas de la región caliente en los reactores primero y segundo son, respectivamente, iguales a 360°C y 370-380°C.

Se obtienen los resultados siguientes:



- grado de conversión global del etileno ... : 99 %
- grado de conversión global del ácido clorhídrico ..... : 86,2 %
- 5. - grado de conversión del etileno en dicloro-1,2-etano ..... : 97 %
- grado de conversión del etileno en tricloro-1,1,2-etano ..... : 1,5 %
- grado de conversión del etileno en tetracloro-1,1,2,2-etano ..... : 0,1 %
- 10. - grado de conversión del etileno en cloruro de vinilo ..... : 0,4 %
- grado de conversión del etileno en productos diversos ..... : < 0,1 %

15. El rendimiento en dicloro-1,2-etano, tricloro-1,1,2-etano y tetracloro-1,1,2,2-etano es de 98,6% con respecto al etileno, aunque la relación  $(X_b + X_c)/(X_a + X_b + X_c)$  expresada en porcentaje sea solamente de 1,7, lo cual traduce las proporciones relativamente muy débiles en tricloro-1,1,2-etano y en tetracloro-1,1,2,2-etano obtenidas y, por tanto, es contrario al objeto del invento.

20. En un tercer ensayo de comparación, las condiciones operatorias del ejemplo 1 se repiten, salvo que la temperatura de la región caliente en el segundo reactor, se eleva a 445-455°C.

25. Se obtienen los resultados siguientes:

- grado de conversión global del etileno... : 96 %
- grado de conversión global del ácido clorhídrico ..... : 79,6 %



- grado de conversión del etileno en dicloro-1,2-etano ..... : 49 %
- grado de conversión del etileno en triclora-1,1,2-etano ..... : 13 %
- 5. - grado de conversión del etileno en tetracloro-1,1,2,2-etano ..... : 0,5 %
- grado de conversión del etileno en cloruro de vinilo ..... : 21 %
- grado de conversión del etileno en CO y CO<sub>2</sub> ..... : 1 %
- 10. - grado de conversión del etileno en productos diversos..... : 1 %

Aunque la relación  $(X_b + X_c)/(X_a + X_b + X_c)$  expresada en porcentaje sea igual a 21,6, lo cual es relativamente elevado, el grado de conversión del etileno en dicloro-1,2-etano, triclora-1,1,2-etano y tetracloro-1,1,2,2-etano no es más que de 62,5% desde luego.

20. En un cuarto ensayo comparativo, las condiciones operatorias del ejemplo 1 se aplican nuevamente, pero la relación de alimentación  $HCl/C_2H_4$  se rebaja al valor de 1,78.

La temperatura de la región caliente en el segundo reactor, es de 380-390°C.

25. Se obtienen en este caso los resultados siguientes:

- grado de conversión global del etileno ... : 88,4 %
- grado de conversión global del ácido clorhídrico ..... : 99,3 %



18 MAY 1968

- grado de conversión del etileno en dicloro-1,2-etano ..... : 82,5 %
- grado de conversión del etileno en tricloro-1,1,2-etano ..... : 2,5 %
- 5. - grado de conversión del etileno en tetracloro-1,1,2,2-etano ..... : 0,1 %
- grado de conversión del etileno en cloruro de vinilo ..... : 2,5 %
- grado de conversión del etileno en productos diversos ..... : 0,8 %
- 10.

El rendimiento en dicloro-1,2-etano, tricloro-1,1,2-etano y tetracloro-1,1,2,2-etano es relativamente reducido, siendo de 85,1% con respecto al etileno y la relación  $(X_b + X_c)/(X_a + X_b + X_c)$ , expresada en porcentaje no es más que de 3,1.

15.

EJEMPLO 2 -

Se aplican nuevamente las condiciones experimentales del ejemplo 1, pero con una variante que consiste en introducir directamente en el segundo reactor 32% molar del caudal total de aire.

20.

Se observan los resultados siguientes:

A la salida de la primera zona de reacción.

- grado de conversión global del etileno ... : 70,1 %
- grado de conversión del etileno en dicloro-1,2-etano .....  $X_a$ : 68,7 %
- 25. - grado de conversión del etileno en tricloro-1,1,2-etano .....  $X_b$  ; 0,8 %
- grado de conversión del etileno en tetracloro-1,1,2,2-etano .....  $X_c$  : 0,1 %



- grado de conversión del etileno en dicloroetilenos ..... : 0,1 %
- grado de conversión del etileno en cloruro de vinilo ..... : 0,1 %
- 5. - grado de conversión del etileno en productos diversos ..... : 0,3 %

El rendimiento en dicloro-1,2-etano, tricloro-1,1,2-etano y tetracloro-1,1,2,2-etano, es de 69,6% con respecto al etileno empleado.

- 10. La relación  $(X_b + X_c)/(X_a + X_b + X_c)$  expresada en porcentaje, es igual a 1,3.

A la salida de la segunda zona de reacción.

- grado de conversión global del etileno ... : 99,5 %
- grado de conversión global del ácido clorhídrico ..... : 92,7 %
- 15. - grado de conversión del etileno en dicloro-1,2-etano .....  $X_a$  : 80,3 %
- grado de conversión del etileno en tricloro-1,1,2-etano .....  $X_b$  : 12 %
- 20. - grado de conversión del etileno en tetracloro-1,1,2,2-etano .....  $X_c$  : 2,7 %
- grado de conversión del etileno en cloruro de vinilo ..... : 2,1 %
- grado de conversión del etileno en dicloroetilenos ..... : 1,7 %
- 25. - grado de conversión del etileno en productos de combustión ..... : 0,3 %
- grado de conversión del etileno en productos diversos ..... : 0,4 %

- 30. El rendimiento en dicloro-1,2-etano, tricloro-



-1,1,2-etano y tetracloro-1,1,2,2-etano con respecto al etileno es de 95%.

La relación  $(X_b + X_c)/(X_a + X_b + X_c)$  expresada en porcentaje es de 15,5.

5. Se observa que la introducción directa en el segundo reactor de una parte del caudal total de aire, permite obtener un aumento relativo muy notable en tricloro-1,1,2-etano y tetracloro-1,1,2,2-etano.

EJEMPLO 3 -

10. Siguiendo el modo operatorio del ejemplo 1, salvo que el soporte de catalizador cargado en el primer reactor se impregna con 5% en peso de cobre, 5% en peso de potasio y 2% en peso de hierro, bajo la forma de cloruros, siendo en este reactor la temperatura de la región caliente de 340°, se consiguen nuevamente los resultados del ejemplo 1.

EJEMPLO 4 -

20. Aplicando las condiciones operatorias del ejemplo 1, salvo que el soporte de catalizador cargado en el segundo reactor se impregna con 5% en peso de cobre, 5% en peso de potasio y 2% en peso de hierro, hallándose estos tres metales bajo la forma de cloruro, y siendo de 360-370°C la temperatura de la región caliente del segundo reactor, se obtienen los mismos resultados que en el ejemplo 1.

EJEMPLO 5 -

30. En un primer reactor tubular de níquel, de diámetro interior igual a 32 mm, se carga con un catalizador cuyo soporte es alúmina de una superficie específica media de 0,9 m<sup>2</sup>/g en poros de 0,2 a 8 μ en



forma de esferillas de 2 a 5 mm de diámetro; estas esferillas se impregnan con una solución de cloruro cúprico y de cloruro potásico.

5. Las relaciones ponderales  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , expresadas en porcentajes son respectivamente de 5 y 3.

10. En un segundo reactor tubular unido al anterior, y de diámetro interior igual a 65 mm, se carga el catalizador cuyo soporte es alúmina de una superficie específica media de  $1,4 \text{ m}^2/\text{g}$  en poros de 0,1 a  $5 \mu$ , siendo el agente catalítico el mismo del primer reactor.

15. Los tres reactivos: etileno, aire y gas clorhídrico, se mezclan antes de admitirse en el primer reactor. Se les introduce en este reactor a  $150^\circ\text{C}$  sometidos a una presión absoluta de 4,3 bares a la entrada de dicho reactor; la presión a la entrada del segundo reactor es de 4 bares.

20. El caudal global del etileno admitido es de 2,3 moles/h/l de catalizador. Las proporciones molares de reactivos son tales que  $\text{ClH}/\text{C}_2\text{H}_4 = 2,30$  y  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_4 = 0,60$ .

25. Cuando se llega a las condiciones de régimen, se observa, en cada uno de los reactores, una región caliente en la que las temperaturas son respectivamente, de  $357$  a  $367^\circ\text{C}$  para el primer reactor, y de  $370$  a  $380^\circ\text{C}$  para el segundo reactor.

En estas condiciones se obtiene un grado de conversión global del etileno de 99,7% y un grado de conversión global del ácido clorhídrico, de 91%.

30. Si se designa por  $X_a$ ,  $X_b$  y  $X_c$  los grados de



transformación del etileno en dicloro-1,2-etano, tricloro-1,1,2-etano y tetracloro-1,1,2,2-etano respectivamente, se obtiene:

- 5.  $X_a = 85,0 \%$
- $X_b = 7,0 \%$
- $X_c = 3,5 \%$

Los demás productos de reacción tienen la distribución siguiente:

- 10. - grado de conversión del etileno en cloruro de etilo ..... : 0,4 %
- grado de conversión del etileno en cloruro de vinilo ..... : 1,7 %
- grado de conversión del etileno en tricloroetileno ..... : 0,2 %
- 15. - grado de conversión del etileno en dicloroetilenos ..... : 1,4 %
- Se observa también 0,4% de productos de combustión y 0,1% en productos diversos.

20. Se observa que el procedimiento conduce a un grado de conversión global del etileno de 95,5% en dicloro-1,2-etano, tricloro-1,1,2-etano y tetracloro-1,1,2,2-etano.

25. La relación  $(X_b + X_c)/(X_a + X_b + X_c)$  expresada en porcentaje, es de 11.

Si se aumenta la temperatura de la región caliente del segundo reactor a 388-398°C, quedando inalteradas todas las demás condiciones, se llega a los resultados siguientes:



18 MAY 1968

- grado de conversión global del etileno... : 99,8 %
- grado de conversión global del ácido clorhídrico ..... : 93,2 %
- 5. - grado de conversión del etileno en dicloro-1,2-etano ..... Xa : 83,2 %
- grado de conversión del etileno en tricloro-1,1,2-etano ..... Xb : 9 %
- grado de conversión del etileno en tetracloro-1,1,2,2-etano ..... Xc : 3 %
- 10. - grado de conversión del etileno en cloruro de vinilo ..... : 1,8 %
- grado de conversión del etileno en tri-cloroetileno ..... : 0,2 %
- grado de conversión del etileno en dicloroetenos ..... : 1,9 %

El grado de conversión de etileno en productos de combustión es de 0,6% y de 0,1% en productos varios.

- 20. El rendimiento del etileno en dicloro-1,2-etano, tricloro-1,1,2-etano y tetracloro-1,1,2,2-etano, es de 95,2%. La relación  $(Xb + Xc)/(Xa + Xb + Xc)$  expresada en porcentaje es igual a 12,6.

- 25. Cuando se trabaja bajo presión, la separación o diferencia de superficie específica media entre los soportes de la primera y de la segunda zona catalítica, puede ser más reducida que en el caso de trabajar bajo una presión próxima a la atmosférica.

EJEMPLO 6 -

- 30. En el mismo sistema de reactores del ejemplo 5, se introduce un catalizador cuyo soporte es alúmina de superficie específica media igual a 0,9 m<sup>2</sup>/g, en



poros de 0,2 a 8  $\mu$ , en forma de esferillas de 4 a 7 mm de diámetro, impregnadas con una solución para fijar el 5% en peso de cobre, y 3% de potasio, al estado de cloruros.

- 5. En el segundo reactor, se introducen esferillas de alúmina de granulometría de 4 a 7 mm y con una superficie específica media de 1,4 m<sup>2</sup>/g en poros de 0,1 a 5  $\mu$ ; la impregnación de este soporte es idéntica a la del anterior.
- 10. El caudal total de etileno admitido es de 6 moles/h/l de catalizador.  
 La relación molar de los reactivos HCl/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> es de 2,30, y O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> es de 0,65.  
 La presión de los reactivos a la entrada del primer reactor se mantiene a 7,5 bares absolutos, y la del segundo reactor, en su entrada, se conserva en 6,8 bares.  
 Se observa una región caliente de 350-360°C en el primer reactor, y una región caliente de 370-380°C en el segundo reactor.
- 20. Se obtienen los resultados siguientes:
  - grado de conversión global del etileno.. Xg : 99,2%
  - grado de conversión global del ácido clorhídrico ..... Yg : 93,5%
  - 25. - grado de conversión del etileno en dicloro-1,2-etano ..... Xa : 83,4%
  - grado de conversión del etileno en tricloro-1,1,2-etano ..... Xb : 10 %
  - grado de conversión del etileno en tetracloro-1,1,2,2-etano ..... Xc : 4 %
- 30.



- grado de conversión del etileno en cloruro de vinilo ..... : 0,6 %
- grado de conversión del etileno en dicloroetilenos ..... : 0,6 %
- 5. - grado de conversión del etileno en tricloroetileno ..... : 0,2 %
- grado de conversión del etileno en productos de combustión ..... : 0,3 %
- grado de conversión del etileno en productos diversos ..... : 0,1 %

10.

El rendimiento del etileno en dicloro-1,2-etano, tricloro-1,1,2-etano y tetracloro-1,1,2,2-etano, es de 97,4%.

15.

Se observa que la productividad puede mejorar se perfectamente, merced a la utilización de la presión.

Los resultados obtenidos permanecen excelentes, lo cual se explica por el hecho de que las regiones más calientes en los dos reactores, son más extensas que cuando se opera a presión más reducida.

20.

La relación  $(X_b + X_c)/(X_a + X_b + X_c)$  expresada en porcentaje es de 14,4.

EJEMPLOS 7 y 8 -

25.

Se utilizan los mismos reactores y los mismos lechos de catalizadores descritos en el ejemplo 5. Se realizan dos ensayos, en los que se hacen variar las relaciones de reactivos  $HCl/C_2H_4$  y  $O_2/C_2H_4$ ; la presión a la entrada del primer reactor es de 4,5 bares absolutos y la presión a la entrada del segundo reactor, es de 4 bares absolutos.

30.

El caudal global de alimentación del etileno,



es de 3 moles /h/l de catalizador.

Se establece la región más caliente a 335-345°C en el primer reactor, y a 349-359°C en el segundo reactor.

5. Los resultados se indican en la tabla siguiente:

|                                               | EJEMPLO VII                     |                                |                                 | EJEMPLO VIII                    |                                |                                 |
|-----------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
|                                               | A la entrada del primer reactor | A la salida del primer reactor | A la salida del segundo reactor | A la entrada del primer reactor | A la salida del primer reactor | A la salida del segundo reactor |
| HCl/C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>             | 2,40                            | -                              | -                               | 2,60                            | -                              | -                               |
| O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 0,60                            | -                              | -                               | 0,70                            | -                              | -                               |
| XG                                            | -                               | 69,3                           | 98,6                            | -                               | 70,1                           | 99,2                            |
| YG                                            | -                               | 55                             | 90,2                            | -                               | 59                             | 85                              |
| Xa                                            | -                               | 65,7                           | 79,6                            | -                               | 64,2                           | 75                              |
| Xb                                            | -                               | 0,7                            | 10,5                            | -                               | 1,2                            | 14                              |
| Xc                                            | -                               | 0                              | 2,3                             | -                               | 0,4                            | 4                               |
| Xa + Xb + Xc                                  | -                               | 66,4                           | 92,4                            | -                               | 65,8                           | 93,                             |
| $\frac{100(Xb + Xc)}{(Xa + Xb + Xc)}$         | -                               | 1,05                           | 13,8                            | -                               | 2,4                            | 19,3                            |

18 MAY. 1966



- XG : grado de conversión global de etileno.  
YG : grado de conversión global de ácido clorhídrico.  
Xa : grado de conversión del etileno en dicloro-1,2-  
; etano.  
5. Xb : grado de conversión del etileno en tricloro-  
-1,1,2-etano.  
Xc : grado de conversión del etileno en tetracloro-  
-1,1,2,2-etano.

10. Estos dos ejemplos demuestran que con un solo reactor, o sea, con una sola zona catalítica, no se obtiene esencialmente más que dicloro-1,2-etano, mientras que el procedimiento de este invento permite obtener, además, y de modo simultáneo, proporciones notables de tricloro-1,1,2-etano y proporciones apreciables de tetracloro-1,1,2,2-etano que son respectivamente de 11,4 y 15% en peso, de tricloro-1,1,2-etano y de 2,4 y 4,3% en peso de tetracloro-1,1,2,2-etano con respecto al conjunto de la mezcla de dicloro-1,2-etano, tricloro-1,1,2-etano y tetracloro-1,1,2,2-etano.

20. EJEMPLO 9 -

- Una primera zona de reacción, constituida por un haz tubular de 30 tubos de acero de 30 mm de diámetro interior, y de 4 m de longitud, se acopla en serie con una segunda zona de reacción constituida por otro haz tubular que contiene 13 tubos de acero de 50 mm de diámetro interior.

25. Se cargan las dos zonas de reacción, con un catalizador compuesto de esferillas de alúmina de 4 a 7 mm de diámetro, de una superficie específica media de 0,6 m<sup>2</sup>/g, en poros de 0,5 a 10 μ e impregnadas con
- 30.



5,9% en peso de Cu al estado de  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  y de 4,4% en peso de potasio al estado de KCl. El volumen total de carga es de 164 l.

5. Se admite en la entrada del primer haz tubular una mezcla gaseosa de etileno, de ácido clorhídrico y de aire. El caudal total de etileno es de 3,3 moles/h/1 de catalizador.

Las relaciones molares de alimentación de los reactivos tienen por valor:

10.  $O_2/C_2H_4 = 0,75$  y  $HCl/C_2H_4 = 2,19$

La presión de los reactivos en la entrada del primer haz tubular es de 4 bares; la de la entrada del segundo haz tubular, es de 3,3 bares.

15. Los dos sistemas de haces tubulares tienen, cada uno, una doble envoltura por la que circula un fluido cambiador de calor, de tal modo que la temperatura máxima del primer haz tubular sea de 355-365°C y la temperatura máxima del segundo haz tubular sea de 365-375°C.

20. En estas condiciones se obtienen los resultados siguientes:

- grado de conversión global del etileno... : 97 %
- grado de conversión global del ácido clorhídrico ..... : 92 %
- 25. - grado de conversión del etileno en dicloro-1,2-etano .....: Xa : 85 %
- grado de conversión del etileno en tricloro-1,1,2-etano ..... Xb : 8 %
- grado de conversión del etileno en tetracloro-1,1,2,2-etano ..... Xc : 1 %
- 30.



- grado de conversión del etileno en dicloroetileno más cloruro de vinilo..... : 1,5 %
- grado de conversión del etileno en productos de combustión (CO + CO<sub>2</sub>) ..... : 1,5 %

5. El rendimiento en dicloro-1,2-etano, tricloro-1,1,2-etano y tetracloro-1,1,2,2-etano es de 94% con respecto al etileno puesto en juego.

La relación  $(X_b + X_c)/(X_a + X_b + X_c)$  expresada en porcentaje es de 9,6.

10.

- 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 Francia, con fecha 19 de mayo de 1967, bajo el número PV.106.970, 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: "PROCEDIMIENTO DE OXICLORACION DEL ETILENO"; caracterizándose por lo siguiente:

20.

25.

1ª.- Procedimiento de oxiclорación del etileno, caracterizado porque un gas constituido esencialmente por etileno, ácido clorhídrico y un gas que contenga oxígeno molecular, se hace pasar a través de dos zonas, sucesivas, adyacentes o separadas de catalizadores en lecho fijo, que funcionan en condiciones de

30.



marcha distintas, de tal modo que la velocidad global de las reacciones en la segunda zona, si se alimentara en las mismas condiciones de marcha que la primera, sea superior a la velocidad global de las reacciones en la primera zona.

5. 2<sup>a</sup>.- Procedimiento, según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la diferencia de funcionamiento de las dos zonas catalíticas se consigue utilizando uno o varios dispositivos tubulares o multitubulares, en los que la segunda zona de catalizador se dispone en tubos cuyo diámetro es superior al de los tubos que contienen la primera zona de catalizador.

10. 3<sup>a</sup>.- Procedimiento, según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la diferencia de funcionamiento de las dos zonas catalíticas se consigue disponiendo en la segunda zona un catalizador cuya actividad sea superior a la del catalizador de la primera zona.

15. 4<sup>a</sup>.- Procedimiento, según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la diferencia de funcionamiento de las dos zonas catalíticas se consigue haciendo pasar los reactivos etileno, ácido clorhídrico y gas que contenga oxígeno molecular, a través de la primera zona catalítica que se lleva a una temperatura comprendida entre 250 y 400°C, y a continuación se admite el efluente de esta primera zona en la segunda, cuya temperatura se regula a un valor comprendido entre 255 y 410°C, fijando la temperatura de las regiones más calientes de la segunda zona a un valor superior en 5 a más 50°C a la temperatura de las regiones calientes de la primera zona.

20.

25.

30.



- 5<sup>a</sup>.- Procedimiento, según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la diferencia de funcionamiento de las dos zonas catalíticas se consigue disponiendo en la primera zona un catalizador cuyo soporte tiene una superficie específica media inferior a  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  y está dotado de una distribución de diámetro de poros de 0,05 a 10 micras, mientras que en la segunda zona, el catalizador tiene un soporte que ofrece una superficie específica media superior, por lo menos, en un 10% a la del soporte de la primera zona, pero sin exceder de  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , con una distribución de diámetros de poros comprendida también entre 0,05 y 10 micras.

- 6<sup>a</sup>.- Procedimiento, según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el caudal de alimentación de etileno es de 0,5 a 12 moles/h/l de catalizador.

- 7<sup>a</sup>.- Procedimiento, según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque en la segunda zona de catalizador se introduce una fracción de uno o de varios reactivos etileno, ácido clorhídrico y/o gas que contenga oxígeno molecular, fracción que puede constituir hasta el 60% molar de la cantidad total de este reactivo o reactivos.

- 8<sup>a</sup>.- Procedimiento, según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la relación molar de alimentación global  $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_4$  utilizada está comprendida entre 1,8 y 3.

- 9<sup>a</sup>.- Procedimiento, según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la relación molar de alimentación global  $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_4$  utilizada, está comprendida entre 2,1 y 2,5.



10ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la relación molar de alimentación global  $O_2/C_2H_4$  está comprendida entre 0,5 y 1,5.

5. 11ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la relación molar de alimentación global  $O_2/C_2H_4$  está comprendida entre 0,6 y 0,8.

10. 12ª.- Procedimiento, según la reivindicación 5ª, caracterizado porque como soporte de catalizador se utiliza una alúmina de superficie específica media inferior a  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  en la primera zona, y de superficie específica media inferior a  $4 \text{ m}^2/\text{g}$  en la segunda zona de catalizador.

15. 13ª.- Procedimiento de oxiclорación del etileno; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

18 MAY. 1968

PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINTE-GOBAIN,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY

n. p. Firmado: F. Hernández Rula