

354039

PATENTE DE INVENCION

PC 910.



## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento de oxiclорación de una  
mezcla de etileno y cloruro de vinilo"

=====  
=====

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

=====  
=====

Este invento tiene por objeto un procedimiento de obtención simultánea de dicloro-1,2-etano, tricloro-1,1,2-etano, tetracloro-1,1,2,2-etano y pentacloro-etano, por oxiclорación de una mezcla de etileno y de cloruro de vinilo, en lecho flúido.

5.



- Es bien conocido que la oxiclорación del etileno en presencia de un lecho flúido de catalizador adecuado, proporciona dicloro-1,2-etano. Se sabe también que la reacción de oxiclорación puede proseguirse y proporcionar otros compuestos clorados del etano y del etileno, tales como, entre otros, los dicloroetileno, el tricloroetileno, el tricloro-1,1,2-etano y el tetracloro-1,1,2,2-etano. Sin embargo, los procedimientos de la técnica anterior no permiten obtener cantidades importantes de compuestos saturados en  $C_2$ , más clorados que el dicloro-1,2-etano, sin que se produzcan simultáneamente reacciones p $\acute{a}$ rsitas tales como las de combustión y de oxidación parcial del etileno y/o las reacciones de deshidrocloración que dan origen a compuestos clorados no saturados en  $C_2$ .
- Además, los catalizadores corrientemente utilizados en la oxiclорación del etileno, dan origen a una reacción que lleva, esencialmente, al dicloro-1,2-etano.
- Sabido es también que la oxiclорación del cloruro de vinilo solo, en lecho flúido de catalizador, proporciona principalmente tricloro-1,1,2-etano. Sin embargo, esta reacción ofrece muchas dificultades; el grado global de conversión del cloruro de vinilo es relativamente pequeño, inferior a 93%; la cantidad de sub-productos etilénicos clorados y de productos de combustión ( $CO + CO_2$ ) no es despreciable y alcanza, en general el valor de 10 a 25%. Además, la cantidad de tricloro-1,1,2-etano formada es tanto más elevada cuanto mayor es la duración de permanencia del cloruro de vinilo en el reactor y, por consiguiente, no puede obtenerse un grado de conversión global de cloruro de vinilo en tricloro-1,1,2-etano, importante, más
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



que en perjuicio de la productividad de dicho procedimiento.

; Sin embargo, la principal de estas dificultades es llegar a limitar la formación de derivados clorados etilénicos, esencialmente los dicloro-etilenos.

5. En efecto, es sabido que el tricloro-1,1,2-etano se transforma, por deshidrocloración, en dicloroetileno, cuando se le pone en presencia de un catalizador a base de cloruros y/u oxiclорuros metálicos, especialmente cloruros y/u oxiclорuros de Cu, a una temperatura
10. de 300 a 400°C.

- Además, los procedimientos de la técnica anterior no permiten obtener proporciones importantes de tetracloro-1,1,2,2-etano y de pentacloroetano, compuestos interesantes bien por sí mismo o bien como materias
15. primas para la fabricación de otros compuestos clorados.

- Los solicitantes han comprobado, de modo inesperado, que cuando se realiza la oxiclорación de etileno y de cloruro de vinilo, tomados en mezcla, se observa la formación, además del dicloro-1,2-etano, de una
20. proporción elevada de tricloro-1,1,2-etano y de tetracloro-1,1,2,2-etano, acompañados de pentacloro-etanos; esta proporción es, por lo menos del 15% molar con respecto al etileno y al cloruro de vinilo, transformados y,
25. con preferencia, del 20 al 50% molar, y puede elevarse algunas veces ligeramente por encima del 80% molar, sin que se produzcan, de modo apreciable, las reacciones parásitas de deshidrocloración que dan origen a deriva-
30. dos clorados etilénicos tales como los dicloro-etilenos,



ni las reacciones de combustión.

5. En efecto, el objeto principal de este invento es obtener esencialmente derivados clorados en  $C_2$  saturados, en especial tetracloro-1,1,2,2-etano, en proporciones notables, sin dejar de limitar la proporción de derivados clorados en  $C_2$  etilénicos a menos de 4% molares, y la proporción de productos de combustión a menos de 3,5 % molar, respectivamente, con respecto a la mezcla de etileno y de cloruro de vinilo utilizada como producto de partida.
- 10.

- Los solicitantes han establecido que el etileno en la mezcla puesta en reacción y/o sus productos de transformación compiten con el cloruro de vinilo en el proceso de reacción que se desarrolla el nivel del catalizador, lo cual tiene como resultado imprevisible el disminuir la formación de los derivados clorados etilénicos indeseados.
- 15.

- Este invento, tiene además, por objeto, una nueva combinación de medios consistentes en la utilización de un lecho fluido de catalizador, de una zona de temperatura de reacción bien definida y de relaciones bien determinadas de alimentación de los reactivos, en especial la de  $O_2 / (C_2H_4 + C_2H_3Cl)$ .
- 20.

- Este invento tiene asimismo por objeto un nuevo sistema catalítico utilizado en la aplicación práctica del procedimiento de oxiclорación de la mezcla de etileno y de cloruro de vinilo.
- 25.

- De acuerdo con dicho procedimiento de oxiclорación, se hace pasar, a una temperatura comprendida entre 300 y 370°C y, con preferencia entre 310 y 350°C
- 30.

18 MAY 1968

- un gas que contenga oxígeno molecular, ácido clorhídrico y una mezcla de etileno y de cloruro de vinilo que tenga por lo menos 15% molar de etileno y más del 7% molar de cloruro de vinilo, a través de una zona de reacción que contiene, en estado fluidizado, un catalizador, procedimiento en el que se transforma la mezcla de etileno y de cloruro de vinilo en una mezcla de derivados clorados del etano que contiene principalmente dicloro-1,2-etano, tricloro-1,1,2-etano, tetracloro-1,1,2,2-etano y pentacloro-etanos en proporciones variables de estos distintos derivados.

- De modo general, el caudal de alimentación de la mezcla de etileno y de cloruro de vinilo, a la zona de reacción, es de 0,5 a 20 moles/h/l de catalizador, y con preferencia de 1 a 8 moles/h/l de catalizador.

- La relación molar de alimentación de los reactivos  $\text{HCl}/(\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})$  utilizada, está comprendida entre 2 y 3, con preferencia superior a 2,2, y la relación de alimentación de los reactivos  $\text{O}_2/(\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})$  está comprendida entre 0,6 y 1,5, con preferencia entre 0,65 y 1. La relación molar  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}/(\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})$  está comprendida entre 0,07 y 0,85. La relación molar  $\text{HCl}/\text{O}_2$  está comprendida entre 2 y 4 con preferencia inferior a 3,3.

- El catalizador utilizado para la aplicación del procedimiento de este invento, comprende un agente catalítico depositado sobre un soporte dotado de una superficie específica media superior a  $1\text{m}^2/\text{g}$  y, con preferencia superior a  $10\text{m}^2/\text{g}$ .



- En esta memoria se utiliza la expresión "su-  
perficie específica media" dado que si se realiza una  
serie de tomas de muestras de catalizador en distintos  
puntos del lecho catalítico, para determinar la super-  
ficie específica del soporte, por el método B.E.T.,
5. los resultados de las mediciones presentan una disper-  
sión o separación, sin que los valores de dichas medi-  
ciones más extrema se separen más del 25% del valor me-  
dio.
10. El soporte del agente catalítico de acuerdo  
con este invento, está constituido por una o varias  
substancias elegidas entre el grupo que comprende la  
alúmina, la magnesia, el grafito, el carbón activo, la  
sílice, los alúmino-silicatos y, con preferencia arcil-  
las y sílice que posean las características antes ci-  
tadas. El tamaño medio de las partículas está compren-  
dida entre 20 y 400 micras y, con preferencia entre 40  
y 120 micras. Se obtienen buenos resultados con una ar-  
cilla del tipo atapulgita que, durante su empleo en la  
reacción de oxiclорación, de acuerdo con este invento,
15. ofrece una superficie específica media de 10 a 160 m<sup>2</sup>/g.  
Se obtienen muy buenos resultados con soportes consti-  
tuídos por sílice y magnesia que presentan una super-  
ficie específica media de 40 a 200m<sup>2</sup>/g y que además
20. proporcionan excelentes ventajas en el campo de la flui-  
dización.
25. Los agentes catalíticos utilizados en este  
procedimiento están constituidos esencialmente, por  
un compuesto, como mínimo, de la lista de elementos si-  
guientes: bismuto, cadmio, cromo, cobalto, cobre, es-
- 30.



18 MAY. 1968

taño, hierro, magnesio, manganeso, metales alcalinos, metales alcalino-térreos, níquel, platino, tierras raras, torio, vanadio, zinc, zirconio.

5. De acuerdo con una forma especialmente ventajosa de aplicación práctica del invento, se realiza la oxiclорación bajo una presión comprendida entre 1 y 10 bares absolutos, y con preferencia entre 4 y 9 bares absolutos.

10. De acuerdo con otra forma especial de aplicación práctica del procedimiento, se introduce con la alimentación, en la zona de reacción catalítica, con los reactivos citados, diclor-1,2-etano, en una proporción molar inferior a 2 con respecto a la mezcla de etileno y de cloruro de vinilo.

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

20. EJEMPLOS 1 A 6.- Se lleva a cabo la reacción de oxiclорación de mezclas de etileno y de cloruro de vinilo en proporciones definidas en la tabla siguiente. Se opera en un reactor de vidrio de 65 mm de diámetro interior y 1 m de altura, calentado exteriormente por una resistencia eléctrica. La parte inferior de este tubo presenta un cono invertido lleno de esferillas de vidrio de 2 mm de diámetro que sirve de mezclador para los reactivos y de difusor de los gases en el lecho catalítico. La altura del lecho catalítico en reposo, después de la fluidización, es de 450 mm. El catalizador se prepara impregnando una arcilla del tipo atapulgita con una solución acuosa de  $\text{Cl}_2\text{Cu}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  y de
- 25.
- 30.



5. KCl, de tal modo que el contenido final del catalizador seco, en cationes cobre y potasio, sea respectivamente del 8,2% y del 4,8%, en peso. La superficie específica media del soporte, cuando el catalizador ha permanecido en estado de régimen durante un centenar de horas de reacción, se sitúa aproximadamente a 80m<sup>2</sup>/g. La masa catalítica tiene una granulometría comprendida entre 100 y 315 micras; el 50% de esta masa, tiene una granulometría inferior a 210 micras.

10. En curso de operación, se mandan a la presión absoluta de 1,05 bares, los reactivos etileno, cloruro de vinilo, aire y HCl gaseoso a la parte inferior del cono invertido y se calienta el reactor por la resistencia eléctrica exterior, regulando la temperatura de la pared externa del tubo, por medio de termopares situados entre la pared externa del tubo y la resistencia eléctrica. La temperatura del lecho catalítico permanece constante y homogénea, con una variación de  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ . Es de 325<sup>o</sup>C para los ejemplos 1 a 4 y 6, de 340<sup>o</sup>C para el ejemplo 5.

15. Los productos de la reacción tienen una composición variable en función de la temperatura del lecho catalítico, y de las relaciones de alimentación de los reactivos.

20. La Tabla 1 siguiente presenta un conjunto de los resultados que pueden mantenerse constantes durante muchos millares de horas; la actividad del catalizador no experimenta variación alguna al cabo de 2500 horas de funcionamiento. Se indica en esta tabla una relación característica de los resultados obtenidos, definida del modo siguiente  $K = \frac{X + Y + Z}{W}$

W

18 MAY. 1968



en la que, X representa el grado de conversión de la mezcla

	X	de etileno y de cloruro de vinilo	en tricloro 1,1,2-etano
5.	Y	" " "	en tetracloro-1,1,2,2-etano
	Z	" " "	en pentacloro-etano
	W	" " "	en dicloro-1,2-etano

10. Esta relación pueda compararse útilmente con la relación de alimentación

$$K_0 = \frac{\text{moles de } C_2H_3Cl}{\text{moles de } C_2H_4}, \text{ que se indica en la Tabla I.}$$



TABLA I

Ejemplo nº		1	2	3	4	5	6	
5.	Caudal de la mezcla (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl) en mo- les/h/l de catalizador	1,27	1,22	1,16	1,25	1,22	2,40	
	Relacio- nes mo- lares de alimenta- ción	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl / (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl) 0,14	0,31	0,41	0,81	0,48	0,20	
10.		HCl / (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl)	2,09	2,30	2,38	2,22	2,40	
		O <sub>2</sub> / (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl)	0,71	0,75	0,79	0,73	0,76	0,87
15.	W	71,8	56,2	44,7	15,6	32,0	62,6	
	X	14,1	25,3	30,7	57,9	32,0	22,2	
	Y	8,2	12,2	17,1	18,9	27,2	7,8	
	Z	0,2	0,7	1,3	1,6	1,9	0,7	
20.	Grado de conversión de la mezcla (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl) en CO <sub>2</sub>	2,5	2,5	2,6	1,3	3,4	1,3	
	Grado de conversión de la mezcla (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl) en subproductos atóxicos	2,8	2,8	2,8	3,8	3,1	2,2	
	Grado de conver- sión global de los reactivos en % molar	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	99,8	99,8	99,7	99,9	99,9	97,1
		C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl	98,5	99,4	98,4	98,9	99,2	95,6
H Cl		94,6	93,5	93,0	96,8	94,1	91,4	
25.	(W + + Y + Z)	94,3	94,4	93,8	94,0	93,1	93,3	
	K <sub>O</sub>	0,16	0,45	0,70	4,26	0,92	0,25	
	K	0,32	0,68	1,10	5,02	1,91	0,49	



5. A título de comparación, se ha reproducido dos veces el ejemplo 4; una, con una mezcla de alimentación de etileno y de cloruro de vinilo que ofrecía una relación molar  $C_2H_3 Cl / (C_2H_4 + C_2H_3 Cl)$  de 0,90 (ensayo a) y la otra, con cloruro de vinilo sin etileno; en este caso la relación molar  $C_2H_3 Cl / (C_2H_4 + C_2H_3 Cl)$  era igual a 1 (ensayo b).

Los resultados siguientes de la Tabla II son los observados

10.

TABLA II

	Ensayo a	Ensayo b
15. Grado de conversión de la mezcla de etileno y de cloruro de vinilo en % molar		
Dicloro-1,2-etano	7,2	0
Tricloro-1,1,2-etano	63,2	59,0
Tetracloro-1,1,2,2-etano	19,7	26,0
Pentacloro-etano	2,1	2,2
20. $CO_2$	1,7	1,5
Subproductos etilénicos	5,2	9,4
Grado de conversión global de los reactivos:		
Etileno	99,5	-
25. Cloruro de vinilo	98,9	98,1
Acido clorhídrico	96,0	95,9
(Dicloro-1,2-etano + tricloro-1,1,2-etano + tetracloro-1,1,2,2-etano + pentacloro-etano)	92,2	87,2
$K_0$	9,0	-
30. K	11,8	-

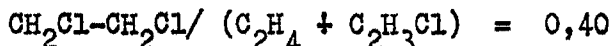


Se observará que en los ensayos a y b en los que el valor de la relación molar de alimentación  $C_2H_3Cl / (C_2H_4 + C_2H_3Cl)$  excede del límite superior de 0,85 del invento, el grado de formación de subproductos etilénicos es relativamente importante y se eleva respectivamente a 5,2 y a 9,4% molar, mientras que en el ejemplo 4 es, solamente, del 3,8% molar.

5.

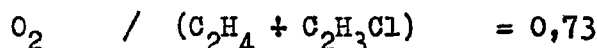
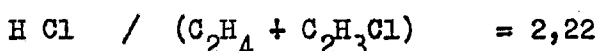
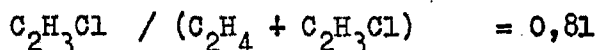
Ejemplo 7- Se realiza la oxiclорación de una mezcla de etileno y de cloruro de vinilo en la misma instalación utilizada en los ejemplos anteriores, pero con la variante que consiste en añadir a la alimentación vapores de dicloro-1,2-etano en la relación molar.

10.



Las relaciones molares de alimentación, son las siguientes:

15.



20.

El caudal específico de la mezcla de etileno y de cloruro de vinilo es de 1,22 moles/h/l de catalizador.

Se han obtenido los resultados siguientes:  
Grado de conversión de la mezcla de etileno y de cloruro

25

de vinilo en: % molar

Dicloro-1,2-etano..... 15,9

Tricloro-1,1,2-etano..... 58,4

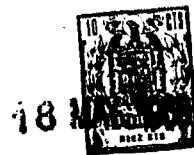
Tetracloro-1,1,2,2-etano..... 18,8

Pentacloro-etano..... 1,2

CO<sub>2</sub>..... 1,2

30.

Subproductos etilénicos ..... 2,7



Grado de conversión global de los reactivos:

- Etileno ..... 99,0
- Cloruro de vinilo.. 98,2
- Acido clorhidrico.. 96,2

- 5. La suma de las grados de conversión en: dicloro-1,2-etano, tricloro-1,1,2-etano tetracloro-1,1,2,2-etano y pentacloro-etano es del 94,3% molar.  
Las relaciones  $K_0$  y  $K$  tales como se definen en los ejemplos 1 a 6, tienen por valor 4,26 y 4,93 respectivamente.
- 10. EJEMPLO 8 Se realiza la reacción de oxiclora-  
ción de una mezcla de etileno y de cloruro de vinilo al 10% molar de éste último, en un reactor de acero ordinario de 240 mm de diámetro y 3,50 m de altura, calentado exteriormente por collares eléctricos. En su
- 15. parte inferior se encuentra una rejilla perforada con orificios de 3 mm de diámetro que, en total tiene 0,4% de hueco, destinado a la distribución y a la introducción de los reactivos previamente mezclados. En el interior del reactor y y en una altura de 600 mm, un conjunto de 9 tubos verticales, unidos entre sí, está recorrido por un fluido térmico. En la parte superior del reactor, se halla un dispositivo de ciclones destinado a retener las partículas de catalizador arrastradas.
- 20. Este se prepara por impregnación de una arcilla tipo atapulgita por medio de una solución de cloruros de cobre y de potasio. La granulometría del catalizador terminado, está comprendida entre 50 y 620 micras, con una media de 350 micras. Su contenido de cationes cobre
- 25. y potasio es, respectivamente, del 10% y del 6% en peso
- 30.



del catalizador terminado. La superficie específica media del soporte, se situa alrededor de 20 m<sup>2</sup>/g después de haber utilizado al catalizador 500 horas de reacción.

5. Se introduce en este reactor, bajo a una presión de 1,3 bares, una mezcla de reactivos etileno cloruro de vinilo, aire y ácido clorhídrico tomados en una relación molar de  $O_2 / (C_2H_4 + C_2H_3Cl) = 0,77$  y  $HCl / (C_2H_4 + C_2H_3Cl) = 2,20$ , siendo de 1,3 moles/h/l de catalizador el caudal de mezcla de etileno y de cloruro de vinilo. La altura del lecho catalítico en reposo es de 2,40 m. La temperatura homogenea del lecho fluido es de 320°C.

15. En estas condiciones se obtienen los resultados siguientes:

		<u>%</u>
	- Grado de conversión global del etileno.....	93,8
	- " " " del cloruro de vinilo...	89
	- " " " " ácido clorhídrico...	93,2
20.	- " " " " la mezcla de etileno y de cloruro de vinilo en dicloro-1,2-etano.....	67,3
25.	- " " " " mezcla de etileno y de cloruro de vinilo en tricloro-1,1,2-etano.....	17
	" " " " mezcla de etileno y de cloruro de vinilo en tetracloro-1,1,2,2-etano.....	6,5
30.	" " " " mezcla de etileno y de cloruro de vinilo en pentacloro-etano.....	0,3



18 MAY. 1968

		<u>%</u>
	- Grado de conversión de la mezcla de etileno y de cloruro de vinilo en productos etilénicos clorados.....	1,3
5.	" " " " " mezcla de etileno y de cloruro de vinilo en producto de combustión (CO <sub>2</sub> ) .....	1,0

Las relaciones K y K<sub>0</sub> como se definen en los ejemplos 1 a 6, son respectivamente de 0,35 y 0,11.

EJEMPLO 9.- Con ayuda del reactor del ejemplo 8 y elevando la temperatura de reacción a 340°C, en igualdad de las demás condiciones experimentales a las del ejemplo 8, se obtienen los resultados siguientes:

		<u>%</u>
	- Grado de conversión global del etileno .....	95,9
15.	" " " " " ácido clorhídrico.....	95,6
	" " " " " cloruro de vinilo .....	90
20.	" " " de la mezcla de etileno y de cloruro de vinilo en dicloro-1,2-etano.....	66,2
	" " " de la mezcla de etileno y de cloruro de vinilo en tricloro-1,1,2-etano .....	16,9
25.	" " " en la mezcla de etileno y de cloruro de vinilo en tetracloro-1,1,2,2-etano.....	7,6
	" " " " mezcla de etileno y cloruro de vinilo en pentacloro-etano.....	0,4
30.	" " " " mezcla de etileno y cloruro de vinilo en productos etilénicos clorados.....	2,4



Grado de conversión en mezcla de etileno y cloruro          %  
 de vinilo en producto de com-  
 bustión (CO<sub>2</sub>) ..... 2,0

5. Las relaciones K y K<sub>0</sub> como se definen en los ejemplos 1 a 6, son respectivamente de 0,38 y 0,11.

10. EJEMPLO 10.- Se realiza la reacción de oxiclo-  
 ración de una mezcla de etileno y de cloruro de vinilo al  
 10% molar de cloruro de vinilo con respecto al etileno,  
 en un reactor de níquel de 162 mm de diámetro interior y  
 de 2,50 m de altura, calentado exteriormente por una resis-  
 tencia eléctrica y susceptible de enfriarse exteriormente  
 por circulación de un fluido térmico en serpentines de co-  
 bre. En la parte inferior se encuentra un sistema de re-  
 jillas perforadas con orificios de 3 mm de diámetro, que  
 15. presentan un vacío total de 1,2%, destinado a la distribu-  
 ción y a la introducción de los reactivos previamente mez-  
 clados. En su parte superior, un dispositivo filtrante sir-  
 ve para retener las partículas de catalizador arrastradas.  
 El catalizador es idéntico al del ejemplo 8. Se introduce  
 20. en este reactor, a una presión de 2,5 bares absolutos, la  
 mezcla de etileno y de cloruro de vinilo previamente mezcla-  
 da con el aire y el ácido clorhídrico y tomados en una re-  
 lación molar de O<sub>2</sub>/(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> Cl) = 0,75 y HCl/(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> +  
 C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> Cl) = 2,20; el caudal de la mezcla de etileno y de  
 25. cloruro de vinilo es de 5 moles/h/l de catalizador.

La altura del lecho catalítico en reposo es de  
 1,50 m. La temperatura homogénea del lecho fluido, se man-  
 tiene a 340°C.

30. En estas condiciones se obtienen los resultados  
 siguientes:



		<u>%</u>
	Grado de conversión global del etileno....	94
	"    "    del cloruro de vinilo....	87
	"    "    " ácido clorhídrico.....	94
5.	"    "    de la mezcla de etileno y de cloruro de vinilo en dicloro- 1,2-etano.....	67
	"    "    de la mezcla de etileno y de cloruro de vinilo en tricloro -1,1,2-etano.....	16
10.	"    "    de la mezcla de etileno y de cloruro de vinilo en tetra- cloruro-1,1,2,2-etano.....	6
	"    "    de la mezcla de etileno y de cloruro de vinilo en pentaclo ro-etano.....	0,3
	"    "    en productos etilénicos clo- rados.....	2,7
15.	"    "    en producto de combustión (CO <sub>2</sub> ).....	2,0

Las relaciones K y K<sub>0</sub> tales como se definen en los ejemplos 1 a 6, son respectivamente, de 0,33 y 0,10.

N O T A

20.                   Descrita suficientemente la naturaleza del in-  
                  vento, así como la manera de realizarlo en la práctica,  
                  debe hacerse constar que las disposiciones anteriormen-  
                  te indicadas son susceptibles de modificaciones de deta-  
25.                   lle en cuanto no alteren su principio fundamental. Tam-  
                  bién se hace constar que el invento corresponde a una  
                  solicitud de patente presentada en Francia con el número  
                  FV. 106.971 de 19 de mayo de 1967, acogándose por lo  
                  tanto a los beneficios que conceden los convenios Interna-  
30.                   cionales 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 DE OXICLORACION DE UNA MEZCLA DE ETILENO Y CLORURO DE VINILO", caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento de oxiclорación de una mezcla de etileno y de cloruro de vinilo, que contenga del 15 al 93% molar de etileno, caracterizado porque se hace pasar, a una temperatura comprendida entre 300 y 370°C, dicha mezcla, ácido clorhídrico y un gas que
10. contenga oxígeno molecular, a través de una zona de reacción que contenga, al estado fluidizado, un catalizador.
15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el caudal de alimentación de la mezcla de etileno y de cloruro de vinilo es de 0,5 a 20 moles/h/l de catalizador.
20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el caudal de alimentación de la mezcla de etileno y de cloruro de vinilo es de 1 a 8 moles por hora y por litro de catalizador.
25. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar de alimentación  $HCl / (C_2H_4 + C_2H_3Cl)$  está comprendida entre 2 y 3.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar de alimentación  $HCl / (C_2H_4 + C_2H_3Cl)$  está comprendida entre 2,2 y 3.
30. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar de alimentación  $O_2 / (C_2H_4 + C_2H_3Cl)$  está comprendida entre 0,6 y 1,5.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 1,



1, caracterizado porque la relación molar de alimentación  $O_2 / (C_2H_4 + C_2H_3Cl)$  está comprendida entre 0,65 y 1.

5. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar de alimentación  $HCl/O_2$  está comprendida entre 2 y 3,3.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador tiene un soporte, de superficie específica media, superior a  $10m^2/g$ .

10. 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el soporte de catalizador está constituido por una arcilla de tipo atapulgita de superficie específica media comprendida entre 10 y  $160m^2/g$ .

15. 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se introduce dicloro-1,2-etano en la alimentación a la zona de reacción catalítica, en una proporción molar inferior a 2 con respecto a la mezcla de etileno y de cloruro de vinilo.

20. 12.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el soporte de catalizador está constituido esencialmente por sílice y magnesia de superficie específica media comprendida entre 40 y  $200m^2/g$ .

25. 13.- Procedimiento de oxiclорación de una mezcla de etileno y cloruro de vinilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 4,8 MAY. 1968

PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINTE-GOBAIN.

GOMEZ ACEBO Y MODER  
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz