

354042

PATENTE DE INVENCION

PC 915.

18



Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION SIMULTANEA DE
DICLORO-1,2-ETANO Y DE TETRACLORO-1,1,2,2-
ETANO".

Solicitante: PRODUCTS CHIMIQUES PECHINEY-SAINTE-GOBAIN,
entidad francesa, residente en :
16, Avenue Matignon, PARIS-8^e, Francia.

Este invento tiene por objeto un procedi-
miento de obtención simultánea de dicloro-1,2-etano
y de tetracloro-1,1,2,2-etano, por oxiclорación de
una mezcla de etileno y de dicloroetilenos.

5. Es bien sabido que la oxiclорación del



- etileno en presencia de un catalizador adecuado, proporciona dicloro-1,2-etano. Se sabe también que la reacción de oxiclорación puede continuarse y producir otros compuestos clorados del etano y del etileno, 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 no permiten la producción de cantidades notables de tetracloro-1,1,2,2-etano, además del dicloro-1,2-etano, sin que se produzcan simultáneamente reacciones parásitas, tales como las de combustión y de oxidación parcial del etileno y/o las de deshidrocloración que conducen a compuestos clorados insaturados en C_2 .
5. Además, los catalizadores corrientemente usados en la oxiclорación del etileno dan origen a una reacción que conduce esencialmente al dicloro-1,2-etano.
10. Es también sabido que la oxiclорación de los dicloroetilenos proporciona principalmente tetracloro-1,1,2,2-etano. Sin embargo, esta reacción presenta muchas dificultades: la cantidad de subproductos etilénicos clorados no es despreciable y llega, por ejemplo, a 9% molar; la cantidad de tetracloro-1,1,2,2-etano transformada es tanto más elevada cuanto mayor es el tiempo de residencia de los dicloroetilenos en el reactor y, por consiguiente, no puede obtenerse un grado de conversión global de dicloroetileno en tetracloro-1,1,2,2-etano importante, más que en detrimento de la productividad de tal proce-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



dimiento.

- Sin embargo, la principal de estas dificultades es el llegar a limitar la formación de derivados clorados etilénicos, esencialmente el tricloroetileno y el percloroetileno. En efecto, se sabe que el tetracloro-1,1,2,2-etano se transforma en caliente, por deshidrocloración, en tricloroetileno, y el pentacloro-etano, en percloroetileno, al ponerse en presencia de un catalizador a base de cloruros y/o oxiclорuros metálicos, especialmente de cloruros o/y oxiclорuros de cobre.
- 5.
- 10.

- De modo inesperado, los solicitantes han comprobado que cuando se realiza la oxiclорación de etileno y de dicloroetilenos tomados en mezcla, se observa la formación de dicloro-1,2-etano y de tetracloro-1,1,2,2-etano, sin que se produzcan, de modo apreciable, ni las reacciones parásitas de deshidrocloración que conducen a derivados etilénicos clorados, tales como el tricloroetileno y el percloroetileno, ni las reacciones de combustión. En efecto, el objeto principal de este invento es obtener esencialmente derivados clorados en C_2 saturados, limitando a la vez la proporción de derivados clorados en C_2 etilénicos a menos del 2% molar, y la proporción de productos de combustión, a menos de 1% molar, respectivamente, con respecto a la mezcla de etileno y de dicloroetileno utilizada como producto de partida.
- 15.
- 20.
- 25.

- Los solicitantes han fijado que el etileno en la mezcla puesta en reacción y/o sus productos de transformación entran en concurrencia con el dicloro-
- 30.



etileno-cis y/o el dicloroetileno-trans en el proceso de reacción que se desarrolla al nivel del catalizador, lo cual tiene por resultado imprevisible, por una parte, el disminuir la formación de los derivados clorados etilénicos indeseados, y por otra parte, el limitar las reacciones de combustión a una proporción inferior a la que se observan en las mismas condiciones, cuando como reactivo solo se emplea el etileno.

5.

10.

Este invento tiene además por objeto una nueva combinación de medios consistente 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 $O_2 / (C_2H_4 + CHCl=CHCl)$.

15.

Este invento tiene además por objeto, un nuevo sistema catalítico usado en la aplicación práctica del procedimiento de oxiclорación de la mezcla de etileno y de dicloroetilenos.

20.

De acuerdo con dicho procedimiento de oxiclорación, se hacen pasar, a una temperatura comprendida entre 200 y 360°C y con preferencia de 280 a 350°C, ácido clorhídrico gaseoso, un gas que contenga oxígeno molecular y una mezcla de etileno y de dicloroetilenos que contenga de 40 a 95% molar de etileno,

25.

a través de una zona de reacción que contenga un catalizador en estado fluidificado, procedimiento en el que se transforma la mezcla de etileno y de dicloroetilenos, en una mezcla de derivados clorados del etano que contenga principalmente dicloro-1,2-etano y

30.

tetracloro-1,1,2,2-etano en proporciones variables de



ambos.

De un modo general, el caudal de alimentación de la mezcla de etileno y de dicloroetilenos-cis y -trans, en la zona de reacción, es de 0,5 a 20 moles/h/l de catalizador, con preferencia inferior a 9 moles/h/l de catalizador:

De acuerdo con este invento, la relación molar de alimentación de los reactivos $\text{HCl} / (\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CHCl} = \text{CHCl})$ utilizada, está comprendida entre 1,6 y 2,4, con preferencia entre 1,8 y 2,2; y la relación de alimentación de los reactivos $\text{O}_2 / (\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CHCl} = \text{CHCl})$ está comprendida entre 0,4 y 0,7, con preferencia entre 0,5 y 0,6. Además, la relación molar $\text{CHCl} = \text{CHCl} / (\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CHCl} = \text{CHCl})$ en la alimentación, se halla comprendida entre 0,05 y 0,6.

De acuerdo con otra forma especial de aplicación práctica del procedimiento, se introducen, al alimentar la zona de reacción catalítica, con dichos reactivos, dicloro-1,2-etano y/o tetracloro-1,1,2,2-etano en una proporción molar, con respecto a la suma de los reactivos etileno y dicloroetilenos inferior a 2.

El catalizador usado para la aplicación del procedimiento de este invento, contiene un agente catalítico depositado sobre un soporte constituido por partículas de tamaño comprendido entre 10 y 900 micras y que presenta una superficie específica media superior a $1 \text{ m}^2/\text{g}$, con preferencia superior a $10 \text{ m}^2/\text{g}$. El tamaño medio de las partículas del soporte está comprendido entre 20 y 400 micras y, con preferencia, se



halla comprendido entre 40 y 120 micras.

- En esta Memoria se utiliza la expresión "superficie específica media", dado que, si se realiza una serie de tomas de muestra del 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 presentan una dispersión sin que, desde luego, los valores de las medidas más extremas, se diferencien en más del 25% del valor medio.
- 5.
- 10.

- El soporte del agente catalítico, de acuerdo con este invento, está constituido por una o varias sustancias elegidas del grupo que comprende la alúmina, la magnesia, el grafito, el carbón activo, la sílice, los alúmino-silicatos y, con preferencia, arcillas que tengan las características indicadas.
- 15.

- Se obtienen buenos resultados con una arcilla del tipo atapulgita que, al emplearla en la reacción de oxiclорación, presenta una superficie específica media de 10 a 160 m²/g. Se obtienen muy buenos resultados con soportes constituidos esencialmente por sílice y magnesia de una superficie específica media de 40 a 200 m²/g y que además tienen excelentes ventajas en el campo de la fluidificación.
- 20.

- Los agentes catalíticos usados en este procedimiento están constituidos, esencialmente, como mínimo, por un compuesto de la lista siguiente de elementos: metales alcalinos, metales alcalino-térreos, bismuto, cadmio, cromo, cobalto, cobre, estaño, hierro, magnesio, manganeso, níquel, platino, tierras
- 25.
- 30.



raras, torio, vanadio, zinc, zirconio.

- De acuerdo con una forma especialmente ven
tajosa de aplicación práctica del invento, se reali-
za la oxiclорación bajo una presión comprendida en-
5. tre 1 y 10 bares absolutos, y con preferencia, entre
2 y 8 bares absolutos.

- Los ejemplos siguientes tienen por único
fin el aclarar mejor los distintos aspectos del in-
vento y no han de considerarse como limitadores del
10. mismo.

EJEMPLOS 1 a 3 -

- Se realiza la reacción de oxiclорación de
la mezcla de etileno y de dicloroetilenos-cis y -trans,
en un reactor de vidrio de 65 mm de diámetro interior
15. y de 1 m de altura, calentado exteriormente por una
resistencia eléctrica. La parte inferior de este tu-
bo tiene un cono invertido lleno de esferillas de vi-
drio de 2 mm de diámetro que sirve de mezclador para
los reactivos y de difusor de los gases en el lecho
20. catalítico. La altura del lecho catalítico en reposo
y después de fluidificación es de 450 mm. El catali-
zador se prepara impregnando una arcilla del tipo ata-
pulgita con una solución acuosa de $\text{Cl}_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y de
KCl, de tal modo que el contenido final del cataliza-
25. dor seco en cationes de cobre y potasio sea respecti-
vamente de 8,7% y 4,9% en peso. La superficie especí-
fica media del soporte cuando el catalizador ha pasa-
do unas cien horas en condiciones de régimen de reac-
ción, se sitúa en unos 80 m^2/g . La masa catalítica
30. ofrece una granulometría comprendida entre 100 a 315



micras; el 50% de esta masa tiene una granulometría inferior a 210 micras.

5. En curso de funcionamiento, se mandan a la presión absoluta de 1,05 bares, los reactivos etileno, dicloroetilenos-cis y -trans, aire y ácido clorhídrico 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 mediante termopares situados entre esta pared y la resistencia eléctrica.

10. La temperatura del lecho catalítico permanece constante y homogénea con una aproximación de $\pm 2^{\circ}\text{C}$. En los tres ejemplos es de 325°C .

15. Los resultados varían según la composición de la mezcla que entra en el reactor, y la Tabla I siguiente resume el conjunto de los resultados obtenidos.

20. Esta tabla ofrece también una relación característica significativa de la selectividad del procedimiento:

$$S = 100 \frac{\sum \text{moles de } (\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2) \text{ obtenidas}}{\sum \text{moles de } (\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CHCl}=\text{CHCl}_{\text{cis}} + \text{CHCl}=\text{CHCl}_{\text{trans}}) \text{ transformadas}}$$

T A B L A I



Ejemplo	1	2	3
Caudales de alimentación de la mezcla (C ₂ H ₄ +C ₂ H ₂ Cl ₂ cis y trans) en moles/ hora/litro de catalizador	1,10	0,87	0,93
$C_2H_2Cl_{2cis} / (C_2H_2Cl_{2cis} + C_2H_2Cl_{2trans})$	0,587	0,587	0,587
Relaciones molares de alimentación de los reactivos			
$C_2H_4 / (C_2H_4 + C_2H_2Cl_{2cis} + C_2H_2Cl_{2trans})$	0,81	0,62	0,44
HCl / (C ₂ H ₄ +C ₂ H ₂ Cl ₂ cis +C ₂ H ₂ Cl ₂ trans)	2,10	2,02	2,03
$O_2 / (C_2H_4 + C_2H_2Cl_{2cis} + C_2H_2Cl_{2trans})$	0,50	0,54	0,50
Grados de conversión de la mezcla C ₂ H ₄ +C ₂ H ₂ Cl ₂ cis y trans en % molar de:			
Dicloro-1,2-etano	76,0	58,3	41,2
Tricloro-1,1,2-etano	3,2	2,5	1,9
Tetracloro-1,1,2,2-etano	15,3	31,6	48,6
Subproductos etilénicos	-	0,4	0,9
CO ₂	0,9	0,6	0,4
Varios	0,6	0,4	0,3
S	95,9	95,8	96,2

A título de comparación, se ha reproducido dos veces el ejemplo 3. Una vez, con una mezcla de alimentación de etileno y de dicloroetilenos-cis y -trans, que presentan una relación molar:



$C_2H_4 / (C_2H_4 + CHCl=CHCl_{cis} + CHCl=CHCl_{trans})$ de 0,32 (ensayo a) y la otra vez con una relación molar :

$C_2H_4 / (C_2H_4 + CHCl=CHCl_{cis} + CHCl=CHCl_{trans})$ de 0,13 (ensayo b). Los resultados obtenidos, figuran en la

5. Tabla II siguiente:

TABLA II.

		Ensayo a	Ensayo b
	Dicloro-1,2-etano.....	29,4	10,8
10.	Grado de conversión de la mezcla de etileno y de dicloroetilenos-cis y trans, en % molar de :		
	Tricloro-1,1,2-etano..	1,9	1,8
	Tetracloro-1,1,2,2-etano.....	57,9	72,9
	Subproductos etilénicos	2,2	4,3
	CO ₂	0,4	0,4
	Varios	0,3	0,3
15.			
	S	94,6	92,6

Se observa que en los ensayos a y b en los que el valor de la relación molar de alimentación $C_2H_4 / (C_2H_4 + CHCl=CHCl_{cis} + CHCl=CHCl_{trans})$ está por debajo del límite inferior de 0,40 del invento, la proporción de subproductos etilénicos se hace relativamente importante y se eleva respectivamente a 2,2 y 4,3% molar, mientras que el Ejemplo 3; es de 0,9% molar solamente. El principal subproducto etilénico es el tricloroetileno que forma un azeotropo con el dicloro-1,2-etano, y es muy difícil separarlo por destilación, y la presencia de este subproducto etilénico

20.

25.



constituye, por tanto, un serio inconveniente en el marco de este procedimiento.

- NOTA -

5. 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
10. corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia, con fecha 19 de mayo de 1967, bajo el número PV.106.976, 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 In-
15. vención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION SIMULTANEA DE DICLORO-1,2-ETANO Y DE TETRACLORO-1,1,2,2,-ETANO"; caracterizándose por lo siguiente:
20. 1ª.- Procedimiento de obtención simultánea de dicloro-1,2-etano y de tetracloro-1,1,2,2-etano, por oxiclорación de una mezcla de etileno y de dicloroetilenos que contengan de 40% a 95% molar de etileno, caracterizado porque a una temperatura comprendida entre 200° y 360°C, se hacen pasar ácido clorhídrico gaseoso, un gas que contenga oxígeno molecular
25. y la citada mezcla de etileno y de dicloroetilenos, a través de una zona de reacción que contenga un catalizador en estado fluidificado.
30. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación



- 1ª, caracterizado porque el caudal de alimentación de dicha mezcla de etileno y de dicloroetilenos en la zona de reacción es de 0,5 a 20 moles por hora y por litro de catalizador.
5. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el caudal de alimentación es inferior a 9 moles por hora y por litro de catalizador.
- 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la relación molar de alimentación de los reactivos $\text{HCl}/(\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CHCl}=\text{CHCl})$ utilizada está comprendida entre 1,6 y 2,4.
10. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la relación molar de alimentación de los reactivos $\text{O}_2/(\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CHCl}=\text{CHCl})$ está comprendida entre 0,4 y 0,7.
15. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se introduce con la alimentación en la zona de reacción catalítica con dichos reactivos, dicloro-1,2-etano y/o tetracloro-1,1,2,2-etano en una proporción molar inferior a 2, con respecto a la suma de los reactivos etileno y dicloro-etilenos.
20. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el catalizador tiene un soporte cuya superficie específica media es superior a $1 \text{ m}^2/\text{g}$.
25. 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque el soporte es una arcilla del tipo atapulgita dotada de una superficie específica
- 30.

18 MAY 1968



media de 10 a 160 m²/g.

5. 9^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la oxiclорación se realiza bajo una presión comprendida entre 1 y 10 bares absolutos.

10. 10^a.- Procedimiento según la reivindicación 7^a, caracterizado porque el soporte está constituido esencialmente por sílice y magnesia que presentan una superficie específica media comprendida entre 40 y 200 m²/g.

15. 11^a.- Procedimiento de obtención simultánea de dicloro-1,2-etano y de tetracloro-1,1,2,2-etano; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

18 MAY. 1968

PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINTE-GOBAIN,

J. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz