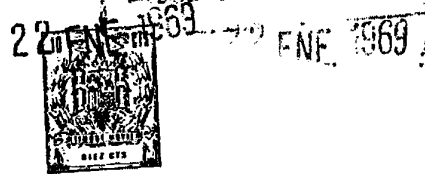
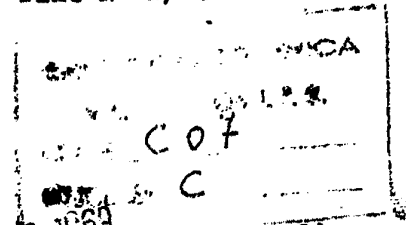


361309

P.- 40.207

File No P/1374.62



Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de THE LUMMUS COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 1515 Broad Street, Bloomfield, Nueva Jersey, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA OXICLORAR UN HIDROCARBURO ALIFATICO"

(Clase Internacional C07c)



Esta invención se refiere a la producción de hidrocarburos clorados, y más particularmente, se refiere a la producción de cloruro de vinilo, cloruro de etilo y dicloroetano.

5 Los hidrocarburos clorados, tales como cloruro de vinilo, cloruro de etilo, y dicloroetano, se producen generalmente a partir del etileno. Así, el cloruro de etilo se produce comercialmente haciendo reaccionar cloruro de hidrógeno y etileno en presencia de un catalizador de cloruro de aluminio, llevándose a cabo la reacción en la fase líquida a una temperatura de 40°C aproximadamente.

10 Los dicloroetanos, en particular el 1,2-dicloroetano, se producen comercialmente por cloración del etileno a una temperatura de 50°C aproximadamente en presencia de un catalizador de dibromuro de etileno. La producción de 1,2-dicloroetano se combina generalmente con la producción de cloruro de vinilo, sufriendo una parte principal del 1,2-dicloroetano una deshidrocloración para producirse cloruro de vinilo.

20 Todos los procedimientos anteriores emplean etileno como material de partida, lo cual hace aumentar el precio de venta del producto final. Además, el procedimiento anterior para la producción de cloruro de vinilo tiene las desventajas adicionales de que es necesaria una reacción en dos etapas y de que es difícil la eliminación del subproducto cloruro de hidrógeno procedente de la reacción de deshidrocloración.

25 Puede producirse también un hidrocarburo clorado por la oxiclорación de un hidrocarburo alifático, tal como dicloroetano a partir de etileno; no obstante, dado

22 F



que esta reacción es altamente exotérmica, es difícil controlar las temperaturas de reacción. En la Patente de los Estados Unidos Núm. 3.256.352, concedida a Bohl y otros, se describe un procedimiento de oxiclорación en el que
5 la temperatura de reacción se controla por empleo de un lecho de catalizador fluidizado que tiene dos zonas separadas. No obstante, este procedimiento no es particularmente efectivo, debido a los problemas asociados con la transmisión de calor sólido-gas y al desgaste del catalizador que da por resultado tanto pérdidas de catalizador
10 como ensuciamiento. Por otra parte, los problemas de ensuciamiento se ven aumentados por la necesidad de enfriamiento adicional utilizando un serpentín de refrigeración.

Los objetos de esta invención se cumplen ampliamente por oxiclорación de un hidrocarburo alifático en un sistema gas-líquido, es decir, haciendo reaccionar el hidrocarburo con oxígeno y cloruro de hidrógeno en las proporciones correctas, y más particularmente por oxiclорación de etano gaseoso en presencia de un fundido homogéneo de catalizador, para producir hidrocarburos clorados, tales como cloruro de vinilo, cloruro de etilo y dicloroetanos.
15
20

El fundido de catalizador se forma a partir de un cloruro de un metal multivalente; esto es, un metal que tenga más de un estado de valencia; en particular, los que se emplean convencionalmente para catalizar una reacción de oxiclорación, tales como cloruro de cobre y de hierro, y preferiblemente, cloruro de cobre. En el caso de cloruros de metales multivalentes de punto de fusión bastante alto, tales como el cloruro de cobre, un cloruro de un metal univalente, es decir, un metal que tiene un sólo estado
25
30



de valencia, que es no-volátil y resistente a la acción del oxígeno bajo las condiciones del procedimiento, se añade al cloruro del metal multivalente para formar una mezcla de sales fundidas que tiene un punto de fusión reducido. Los cloruros univalentes que se emplean preferiblemente para formar una mezcla de sales fundida que tiene un punto de fusión reducido son los cloruros de metales alcalinos, tales como cloruro de potasio y cloruro de litio en particular, si bien debe entenderse que pueden emplearse también otros cloruros metálicos y mezclas de los mismos, tales como los cloruros de metales pesados, por ejemplo, cloruros de zinc, plata y talio. Los cloruros de metal univalente se añaden general en una cantidad suficiente para ajustar el punto de fusión de la mezcla de sales fundidas a una temperatura inferior a unos 260°C, y en el caso de una mezcla de sales constituida por cloruro de cobre y cloruro de potasio, la composición del fundido está comprendida entre aproximadamente 20% y aproximadamente 40%, preferiblemente 30%, siempre en peso, de cloruro de potasio, siendo el resto cloruro de cobre. Debe entenderse, no obstante, que en algunos casos, el fundido de catalizador puede tener un punto de fusión mayor de 260°C, con tal que el catalizador permanezca en la forma de una masa fundida a todo lo largo de las etapas del procedimiento.

La oxiclорación del hidrocarburo alifático, preferiblemente un hidrocarburo alifático saturado que tenga de 1 a 4 átomos de carbono, se efectúa en la fase gaseosa, en presencia del fundido de catalizador descrito anteriormente más completamente, a una temperatura comprendida en-

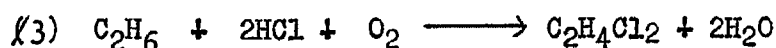
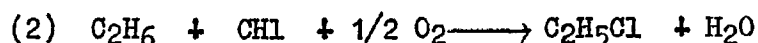
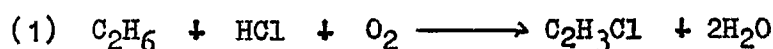


tre aproximadamente 260°C, y aproximadamente 593°C y a una presión comprendida entre aproximadamente 1 atm. y aproximadamente 35 atm. El límite superior de temperatura está determinado en la práctica por la volatilidad del fundido de catalizador, ya que generalmente no es preferible efectuar la reacción de oxiclорación a temperaturas a las cuales se produzca una volatilización apreciable del fundido de catalizador.

La reacción de oxiclорación se efectúa generalmente de manera continua con tiempos de permanencia comprendidos entre aproximadamente 1 y aproximadamente 60 segundos, introduciéndose las sustancias reaccionantes en la zona de la reacción de oxiclорación separadamente o mezcladas entre sí. El oxígeno puede introducirse en la zona de reacción de oxiclорación en forma pura o en la forma de un gas que contenga oxígeno, tal como aire, estando generalmente comprendida la relación molar de oxígeno a hidrocarburo alifático aproximadamente entre 0,5:1 y 2:1. La relación molar de cloruro de hidrógeno a hidrocarburo alifático generalmente oscila entre alrededor de 1:1 y alrededor de 3:1.

El procedimiento de esta invención es particularmente efectivo para la oxiclорación de etano a fin de producir cloruro de vinilo, cloruro de etilo y dicloroetano.

Las reacciones de oxiclорación para producir estos compuestos se representan por las ecuaciones siguientes:



La oxiclорación de etano produce una mezcla de hidrocarburo-



ros clorados, y se considera dentro del objeto de la invención el controlar las condiciones y relaciones de la reacción para favorecer la producción de un hidrocarburo clorado deseado.

5 El efluente de la reacción de oxiclорación contiene hidrocarburos clorados y otros productos además del producto deseado. Así, por ejemplo, en un procedimiento de oxiclорación orientado a la producción de cloruro de vinilo, el efluente contiene, además de cloruro de vinilo,
10 cloruro de etilo, dicloroetanos, dicloroetilenos, tetracloroetilenos, y otros materiales policlorados. Por otra parte, el efluente de la reacción contiene materiales de partida sin reaccionar e hidrocarburos, tales como etileno, que se producen durante la reacción de oxiclорación. El
15 producto final deseado puede separarse del efluente de la reacción de oxiclорación por uno cualquiera de una diversidad de procedimientos convencionales, por ejemplo, destilación fraccionada, y los materiales de partida que no han reaccionado y los subproductos pueden recircularse a
20 la zona de la reacción de oxiclорación para su conversión definitiva en el producto final. Como alternativa, los subproductos clorados pueden recuperarse separadamente para otros usos.

25 La invención se describirá ulteriormente con referencia a una realización específica de la misma, ilustrada en el dibujo. Debe entenderse que aunque la realización se describe con referencia a la oxiclорación del etano para producir cloruro de vinilo, la realización es aplicable, en general, a la oxiclорación de hidrocarburos alifáticos.
30 Debe entenderse también que las condiciones empleadas son

28 ENE 1969



las que se han descrito anteriormente.

5 Haciendo referencia ahora al dibujo, una alimentación gaseosa que llega por la tubería 10, que contiene un gas oxigenado, tal como aire, cloruro de hidrógeno y un hidrocarburo alifático, tal como etano, se introduce en un reactor 11, que contiene un relleno adecuado 12 u otros dispositivos para poner en contacto el líquido y el vapor. Un catalizador de oxiclорación, tal como cloruro de cobre, se introduce en el reactor 11 mediante la tubería 13 en la forma de un fundido y se pone en contacto en contracorriente con la alimentación gaseosa que asciende. Como resultado de tal contacto, el etano, oxígeno y cloruro de hidrógeno reaccionan exotérmicamente para producir principalmente cloruro de vinilo, cloruro de etilo y dicloroetano.

10

15

El gas se pone en contacto en el extremo superior del reactor 11 con un líquido de enfriamiento brusco introducido en el mismo por la tubería 14, lo que da por resultado una condensación del fundido vaporizado y una vaporización del líquido de enfriamiento brusco. El líquido de enfriamiento brusco vaporizado y el efluente se extraen del reactor 11 por la tubería 15 y se introducen en un separador de ciclón 16 para efectuar la separación del catalizador arrastrado. El catalizador separado se extrae del separador 16 por la tubería 17, volviendo al reactor 11.

20

25

La corriente gaseosa combinada efluente-líquido de enfriamiento brusco se extrae del separador 16 por la tubería 18, se hace pasar por el condensador 19 para conseguir la condensación del líquido de enfriamiento brusco, y la mezcla vapor - líquido se introduce en un separador 21.

30



El líquido de enfriamiento brusco se extrae del separador 21 por la tubería 14 y se recircula al reactor 11. El efluente gaseoso se extrae del separador 21 por la tubería 22 y se lleva a una zona de separación y recuperación (no representada).

El fundido de cloruro de cobre, que se encuentra ahora a una temperatura elevada, debido a la absorción del calor de reacción, se extrae del reactor 11 por la tubería 31 y se introduce en el extremo superior de un recipiente de enfriamiento 32, que contiene un relleno adecuado 33 u otros dispositivos de contacto gas-líquido. Un gas de enfriamiento inerte se introduce por el fondo del recipiente 32 a través de la tubería 34 y se pone en contacto en contracorriente con el fundido que desciende, llevando a cabo el enfriamiento del mismo por transmisión de calor directa. El fundido enfriado se extrae del fondo del recipiente 32 por la tubería 13 y se recircula al reactor 11.

El gas de enfriamiento, que se encuentra ahora a una temperatura elevada, se pone en contacto en el extremo superior del recipiente 32 con un líquido de enfriamiento brusco introducido por la tubería 35, lo que da por resultado una condensación de fundido de catalizador vaporizado y una vaporización del líquido de enfriamiento brusco. El líquido de enfriamiento brusco vaporizado y el gas inerte se extraen del recipiente 32 por la tubería 36 y se introducen en un separador de ciclón 37 para efectuar la separación del catalizador arrastrado. El catalizador separado se extrae del separador 37 a través de la tubería 38 y se recircula al recipiente 32. El líquido de enfriamiento brusco y el gas inerte se extraen del separador 37

5 por la tubería 39, se pasan por el condensador 41 para efectuar la condensación y enfriamiento del líquido de enfriamiento brusco, y la mezcla de gas y líquido se introduce en el separador 42. El líquido de enfriamiento brusco ahora enfriado se extrae del separador 42 por la tubería 35 y se recircula al recipiente de enfriamiento 32. El gas inerte se extrae del separador 42 por la tubería 43 y se envía a la atmósfera o se recircula al recipiente de enfriamiento 32 por la tubería 34.

10 Debe entenderse que la realización arriba descrita es únicamente ilustrativa de la invención y pueden efectuarse numerosas modificaciones de la misma dentro del espíritu y del objeto de la invención. Así, por ejemplo, pueden introducirse los diversos componentes de la alimentación al reactor 11 separadamente o en diversas combinaciones en varios puntos diferentes del reactor. Como otra modificación, el gas inerte del recipiente de enfriamiento 32 puede llevarse a una caldera de recuperación de calor a fin de recuperar el calor contenido en el mismo por la producción de vapor de agua. En esta modificación, el líquido de enfriamiento brusco debería eliminarse en el recipiente de enfriamiento 32.

25 Las modificaciones anteriores y numerosas otras modificaciones resultarán evidentes para los expertos en la técnica a partir de las instrucciones dadas aquí.

El Ejemplo siguiente ilustra ulteriormente esta invención, pero debe entenderse que el objeto de la invención no debe ser limitado por el mismo.

EJEMPLO

30 Una mezcla gaseosa de etano, cloruro de hidróge-



no y aire, en la relación volumétrica de 1/1/2,5 respectivamente, se hizo borbotear a la velocidad de 225 cm³/min. (medida en condiciones normales) a través de una masa de sales fundidas mantenida a 468°C. La masa de sales fundidas estaba constituida por 21% en peso de cloruro potásico y 79% en peso de cloruro cuproso y cloruro cúprico y ocupaba un volumen de 311 cm³. El gas llegaba continuamente al fondo de la masa de sales fundidas mediante un tubo de vidrio sumergido en la sal, y luego salía del tubo y borboteaba hacia arriba en contacto directo con la sal. El efluente pasaba a través de un sistema de purificación.

El gas se hizo borbotear así continuamente durante un total de 5,5 horas y se tomó una muestra del efluente aproximadamente a las 5 horas del comienzo. El análisis de la muestra por cromatografía de gases demostró que se había convertido el 28% de la alimentación de etano, del cual un 37% correspondió a la producción de hidrocarburos clorados de la composición indicada en la tabla siguiente, correspondiendo el resto del etano convertido a etileno, dióxido de carbono y monóxido de carbono.

	<u>% en Peso</u>
C ₂ H ₃ Cl	18,8
C ₂ H ₅ Cl	68
1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂	8,4
1,2 cis - C ₂ H ₂ Cl ₂	0,8
1,2 trans - C ₂ H ₂ Cl ₂	0,8
C ₂ HCl ₃	<u>3,2</u>
	100,0



El procedimiento de la invención tiene numerosas ventajas sobre procedimientos anteriores para la producción de hidrocarburos clorados, tales como cloruro de vinilo, cloruro de etilo, y dicloroetanos. El uso de etano como material de partida en lugar de etileno, reduce grandemente el precio de venta del producto final. Además, por producirse el cloruro de vinilo en una sola etapa, se reducen tanto los costes de instalación como los de operación. Asimismo, por efectuarse la reacción en un sistema gas-líquido, como se ha descrito arriba, el cloruro metálico funciona al mismo tiempo como catalizador y como medio de transmisión de calor, de una manera superior a los sistemas gas-sólido. Esto reduce al mínimo los problemas implicados en el intento de controlar la temperatura de la reacción global.

Numerosas modificaciones y variaciones de la presente invención son posibles teniendo presentes las anteriores instrucciones. Por consiguiente, debe entenderse que dentro del alcance de las reivindicaciones del apéndice, la invención puede llevarse a la práctica de una manera distinta a la que se ha descrito en particular.

R E I V I N D I C A C I O N E S

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España por Veinte años, son

22
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000

los siguientes:

1º.- Un procedimiento para oxiclorar un hidrocarburo alifático, que comprende la mejora caracterizada por: hacer reaccionar el hidrocarburo alifático, oxígeno y cloruro de hidrógeno en la fase gaseosa en presencia de un fundido que contiene un cloruro de un metal multivalente.

2º.- El procedimiento definido por la reivindicación 1 y caracterizado además por el hecho de que el cloruro del metal multivalente es cloruro de cobre.

3º.- El procedimiento definido por las reivindicaciones 1 ó 2 y caracterizado además por el hecho de que el reactor se hace trabajar a una temperatura comprendida aproximadamente entre 260°C y 593°C.

4º.- El procedimiento definido por una cualquiera de las reivindicaciones anteriores y caracterizado además por el hecho de que el hidrocarburo alifático es un hidrocarburo alifático saturado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

5º.- El procedimiento definido por una cualquiera de las reivindicaciones anteriores y caracterizado además por el hecho de que el hidrocarburo alifático es etano y la reacción produce un efluente que contiene cloruro de vinilo.

6º.- El procedimiento definido por la reivindicación 5 y caracterizado además por el hecho de que la relación molar de cloruro de hidrógeno a etano está comprendida aproximadamente entre 1:1 y 3:1 y la relación molar de oxígeno a etano está comprendida aproximadamente entre 0,5:1 y 2:1.

7º.- El procedimiento definido por una cualquiera de las reivindicaciones anteriores y caracterizado además por el hecho de que el fundido contiene un cloruro de un metal alcalino.

5 8º.- El procedimiento definido por la reivindicación 7 y caracterizado además por el hecho que el cloruro de metal alcalino es cloruro potásico, y el cloruro potásico está presente en una cantidad comprendida aproximadamente entre 20% y 40% en peso, estando constituido el resto por el cloruro del metal multivalente.

10 9º.- El procedimiento definido por una cualquiera de las reivindicaciones anteriores y caracterizado además por el hecho de que las sustancias reaccionantes se hacen pasar en contracorriente con relación a un fundido que fluye, siendo enfriado el fundido después de ponerse en contacto con las sustancias reaccionantes y siendo recirculado a la zona de reacción.

15 10º.- El procedimiento definido por la reivindicación 9 y caracterizado además por el hecho de que el fundido se enfría por contacto directo con un gas inerte.

20 11º.- El procedimiento definido por una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, y caracterizado además por el hecho de que el tiempo de residencia en la zona de reacción está comprendido entre aproximadamente 1 y aproximadamente 60 segundos.

25 12º.- Un procedimiento para oxiclorar un hidrocarburo alifático.

22 FNE 1969

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

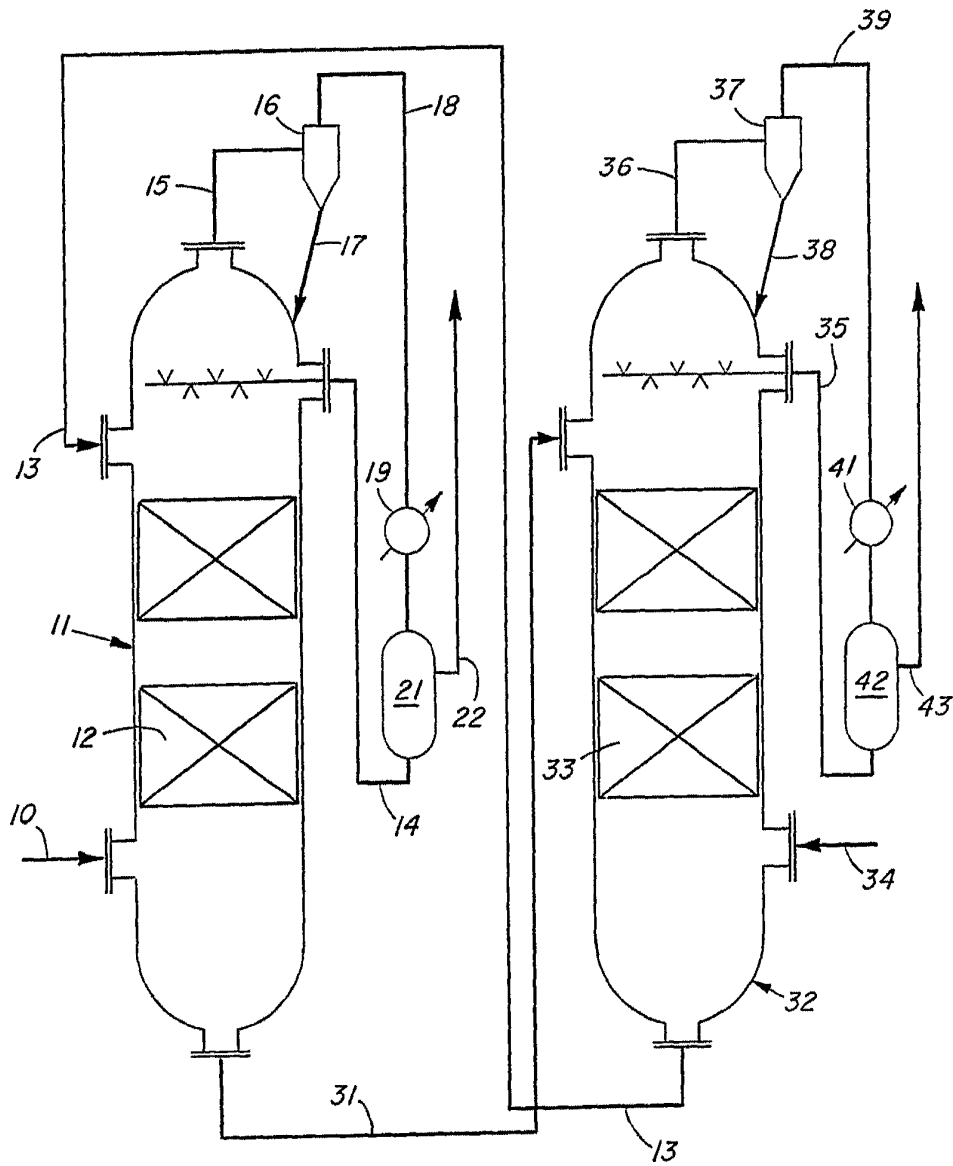
5 Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 FNE 1969

P.A.
do Elizalde

PSO/.

18.1.69



Wm. C. Hayward
Eng. Pat.