

361953

PATENTE DE INVENCIÓN

PC 953



361953

28 DIC

Memoria Descriptiva

sobre:

SECCION TECNICA	
*ASIFICACION I. P. C.	
CLASE <u>C</u>	<u>07</u>
*SUBCLASE <u>C</u>	

"Procedimiento para la obtención simultánea de tetracloretenos, tricloretileno y pentacloretano"

Solicitante **PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINTE-GOBAIN,**
entidad francesa, residente en
67, Boulevard du Château, (92)
Neuilly-sur-Seine, Francia.

El presente invento se refiere a un procedimiento de obtención simultánea de tetracloretenos, tricloretileno y pentacloretano por cloración de dicloretilenos.

5. Es bien sabido que la cloración de diclor-

28 DIC. 1964



etilenos, en presencia de luz y de catalizador, proporciona tetracloreтанos.

5. Se sabe igualmente que en ausencia de luz, a 25°C, los dicloretilenos permanecen estables durante un período de tiempo prolongado, y no reaccionan con cloro, según se indica en la publicación de M.L. POOTSMAN y R.L. HINKMAN aparecida en el "Journal of the American Chemical Society", vol. 86, pág. 3807 (1964).

10. Ahora bien, el presente invento se basa en el descubrimiento sorprendente de que la cloración de dicloretilenos en tetracloreтанos puede efectuarse en ausencia de radiaciones luminosas y que conduce igualmente a la formación de tricloretileno y/o de pentacloreetano con un rendimiento industrial interesante.

15. Según el invento, se hacen reaccionar en una zona de reacción dicloretilenos en solución en un disolvente con cloro molecular al amparo de radiaciones luminosas a una temperatura comprendida entre 25 y 120°C y, con preferencia, entre 40° y 95°C y en presencia de catalizador.

20. Por el término "dicloretilenos" se entiende dicloro-1,1-etileno que puede contener dicloro-1,2-etilenos cis y/o trans en cualesquiera proporciones y, más especialmente de 20 a 70% molar. Es preferible utilizar dicloroetilenos de partida que contengan menos de 0,1% en peso de agente estabilizador. Pueden sin embargo emplearse, sin inconveniente para la reacción de cloración, dicloretilenos de partida que contengan hasta un 0,03% en peso de agente estabilizador tal como fenol o p-metoxifenol.

25.

30.

POOR
QUALITY



- Según el invento, el disolvente de los dicloretilenos se selecciona entre los hidrocarburos alifáticos halogenados tales como tetracloro-1,1,2,2 etano, pentacloroetano y/o otros compuestos inertes no volátiles en las condiciones operatorias de la reacción tales como dicloro-1,2 etano, hexaclorobutadieno, pentaclorofluoretano. Resulta más ventajoso utilizar como disolvente los compuestos clorados producidos por el presente procedimiento. Además, los dicloretilenos pueden introducirse en el medio reaccional previamente diluidos o no en dicho disolvente.
- 5.
- 10.

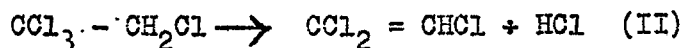
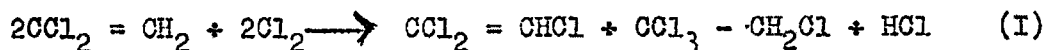
- El catalizador según el invento puede ser un ácido de Lewis, y más particularmente, un halogenuro de hierro tal como cloruro férrico y/o hierro el cual se transforma en cloruro férrico y/o en oxiclорuro de hierro en el curso de la reacción de cloración de los dicloretilenos.
- 15.

- La solicitante ha comprobado que la cantidad producida de tricloretileno y/o de pentacloroetano crece con la cantidad de catalizador utilizada y esto hasta un contenido de 0,008% en peso de $FeCl_3$ en el medio reaccional. Por consiguiente, la proporción útil de catalizador es superior o igual a 0,008, y con referencia, se halla comprendida entre 0,01 y 0,1% en peso con relación a la fase líquida reaccional.
- 20.
- 25.

- La solicitante ha comprobado igualmente que a concentraciones en catalizador superiores a 0,008% en peso de $FeCl_3$ la utilización de radiaciones luminosas no ejerce ninguna influencia sobre la cinética o sobre el rendimiento de la cloración, siendo el mecanismo de
- 30.



- ésta en este caso iónico. Así, la velocidad de cloración del dicloro-1,1 etileno es mucho más rápida que la de los dicloro-1,2 etilenos-cis y trans y la formación de pentacloretano se obtiene por la cloración de tricloretileno. El tricloretileno proviene exclusivamente de la cloración sustitutiva del dicloro-1,1 etileno y/o de la deshidrocloración del tetracloro-1,1,1,2 etano. El mecanismo de la cloración iónica puede esquematizarse por la puesta en juego de las reacciones siguientes:



El cloro molecular utilizado según el in-

15. vento puede ser en forma de cloro líquido que se gasifica antes de ser puesto en reacción, o bien en forma de cloro gaseoso en estado bruto tal como se recoge a la salida de los talleres de fabricación del cloro. Por ejemplo la solicitante ha comprobado que el rendimiento en tetracloretanos, en tricloretileno y/o en pentacloretano no se modifica prácticamente más que si se utiliza cloro líquido a 99,9% de pureza o un cloro a 95% de pureza, estando constituidas las principales impurezas por CO₂, O₂, N₂, H₂, y CO. El cloro utilizado puede diluirse por medio de gases inertes, gases que no reaccionen en las condiciones de la reacción, como por ejemplo los gases que acaban de citarse. Una dilución del cloro por gases inertes en una proporción molar que puede crecer hasta 1/1 no es perjudicial para la reacción, pero no es conveniente tener que mani-
- 20.
- 25.
- 30.



pular volúmenes importantes de gases inertes puesto que se reduce la productividad del procedimiento.

5. La proporción molar cloro/dicloroetilenos utilizada está comprendida entre 0,3 y 3; pero se prefiere operar con una proporción molar comprendida entre 0,6 y 2, lo cual corresponde a buenos rendimientos en tetracloretileno disimétrico, en tricloretileno y en pentacloretano.

10. Según el invento, el tiempo de reacción en el reactor puede variar de 2 a 25 horas, y con preferencia de 3 a 15 horas.

15. La solicitante ha comprobado además que para tiempos de reacción comprendidos entre 2 y 5 horas, la agitación mecánica del medio reaccional es un factor importante para la obtención de buenos, incluso de mejores rendimientos de tetracloretileno disimétrico, tricloretileno y pentacloretano. No obstante, el papel de la agitación es mínimo o insignificante cuando se emplean tiempos de residencia más largos; por ejemplo superiores a 8 horas.

20. En el curso de la reacción de cloración, se forman tantas moles de ácido clorhídrico como moles de tricloretileno y/o pentacloretano. Este ácido clorhídrico se elimina por cualquier medio en sí conocido, tal como, por ejemplo, aumentando la temperatura del medio reaccional, lo cual tiene por efecto eliminar el ácido clorhídrico o bien arrastrarlo por cloro gaseoso y/o por gases inertes en las condiciones de la reacción como CO_2 , O_2 , N_2 , H_2 y CO .

30. La presión ejercida sobre el medio reaccio-



- nal puede favorecer la formación de tricloretileno y/o de pentacloretano siempre que no exceda de 1 bar. Las presiones superiores a 1 bar, por ejemplo de 3 a 10 bares, tienen por efecto orientar la reacción hacia la formación de tricloro-1,1,1 etano en detrimento de tetracloreтанos, tricloretileno y/o pentacloretano. En efecto, el ácido clorhídrico formado en el curso de la reacción de cloración se añade al dicloro-1,1 etileno en presencia de catalizador para proporcionar tricloro-1,1,1 etano tantomás fácilmente cuanto que la presión es superior a 1 bar.
- 5.
- 10.

Los ejemplos siguientes ilustran los diversos aspectos del invento y no deben considerarse como limitativos.

15. EJEMPLOS 1 - 2 -

- Se introduce en continuo en una zona de reacción constituida por un reactor de vidrio a 65^o-70^oC, al amparo de cualquier luz, con agitación y a la presión atmosférica, 100 moles/hora de dicloro-1,1 etileno exento de agente estabilizador con 99,9% de pureza, y 93 moles/hora de cloro gaseoso de sala de electrólisis con 95 - 97% de pureza y cantidades variables de cloruro férrico. El tiempo de residencia de los reactivos en el reactor es de 4 horas. La fase líquida que fluye del reactor en continuo posee una composición variable facilitada por la tabla a continuación. Estos resultados muestran que por encima de cierta concentración en cloruro férrico en el medio reaccional próxima a 0,01% en peso, no se modifica la composición del efluente líquido del reactor.
- 20.
- 25.
- 30.



En cambio, los resultados de los ensayos comparativos a, b y c que figuran en la tabla que sigue y que han sido obtenidos con proporciones de cloruro férrico inferiores a 0,008% en peso, siendo todas las demás condiciones experimentales idénticas a las de los ejemplos 1 y 2, muestran que la composición del efluente del reactor es variable según la proporción de catalizador utilizado.

		Ejemplos		Prueba	Prueba	Prueba
		1	2	a	b	c
Composición de catalizador FeCl ₃ % en peso		0,01	0,03	0,001	0,0025	0,005
Composición del efluente del reactor expresada en % molar	Tetracloro-1,1,1,2 etano	62,0	62,0	88,0	86,2	83,0
	Tricloroetileno	23,0	23,0	(0,01	0,8	3,0
	Pentacloroetano	3,0	3,0	1,5	2,0	2,5
	Tricloro-1,1,1 etano	3,0	3,0	(0,01	0,8	1,5
	Dicloro-1,1 etileno	8,5	8,5	10,0	9,7	9,5
	Otros productos clorados más pesados	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Coeficiente de transformación del dicloro-1,1 etileno		91,5	91,5	90	90,3	90,5

EJEMPLO 3 -

10. Se introduce en continuo en un reactor de acero ordinario, a 115 - 120°C, con agitación y a presión atmosférica, 100 moles/hora de una mezcla exenta de agente estabilizador de dicloro-1,1 etileno y de



dicloro-1,2 etileno cis y trans en la proporción molar respectiva de 1/0,7/0,3 y 152 moles/hora de cloro, siendo dicha mezcla así como el cloro de un 99,8% de pureza. El tiempo de residencia de los reactivos en el reactor es de 8 horas y el coeficiente de transformación de los dicloroetilenos es próximo al 100% molar. El efluente del reactor contiene 0,025% en peso de cloruro férrico procedente del ataque del reactor por el cloro y la humedad aportada por los disolventes. Este efluente presenta la composición molar siguiente:

10.

- Tetracloro-1,1,2,2 etano 50 %
- Pentacloroetano 48 %
- Tricloroetileno 2 %

Acido clorhídrico gaseoso anhidro que contiene trazas de cloro se escapa en continuo del condensador de salida. Este ácido es directamente utilizable por ejemplo para síntesis orgánicas tales como oxidación e hidrocloración de hidrocarburos alifáticos en C_1 a C_4 .

15.

20. EJEMPLO 4 -

Se introduce en continuo en un reactor de acero ordinario, a 55 - 60°C y a una presión absoluta de 600 mm de Hg, 100 moles/hora de una mezcla de 0,005% en peso de fenol, que contiene:

25.

- 50% molar de dicloro-1,1 etileno
- 30% molar de dicloro-1,2 etileno-trans
- 20% molar de dicloro-1,2 etileno-cis

y 61 moles de cloro con un 99,8% de pureza. El tiempo de residencia de los reactivos en el reactor es de 2

30.

horas y el coeficiente de transformación de dicha mez-



5. cla al cabo de este tiempo es de 59% molar. Se limita voluntariamente el coeficiente de transformación a 59% molar con el fin de obtener una proporción óptima de tricloroetileno. El medio reaccional contiene de 0,0096% a 0,0135% en peso de $FeCl_3$. El efluente del reactor presenta la composición siguiente expresada en % molar:

	- Dicloro-1,2 etileno-cis y -trans	41,0
	- Tetracloro-1,1,1,2 etano	36,4
10.	- Tetracloro-1,1,2,2 etano	9,0
	- Tricloretileno	13,4
	- Pentacloretano	0,2

15. Acido clorhídrico gaseoso anhidro rico en cloro se escapa en continuo del condensador de salida, en razón de la temperatura de reacción y de su demasiada escasa solubilidad en el medio reaccional (2 g/l).

20. A título de comparación, se reproduce el ejemplo 4 pero con un tiempo de residencia de los reactivos en el reactor de 1,5 horas. El efluente del reactor presenta la composición molar siguiente:

	- Dicloro-1,2 etileno-cis y -trans	44,2 %
	- Tetracloro-1,1,1,2 etano	42,0 %
	- Tetracloro-1,1,2,2 etano	3,0%
	- Tricloretileno	10,5 %
25.	- Pentacloretano	0,3 %

30. Se observa una pérdida en dicloretileno de 15% molar aproximadamente que son arrastrados por el cloro gaseoso que no ha reaccionado en el reactor. El coeficiente de conversión de los dicloretilenos no es más que del 48,6%.

**POOR
QUALITY**



EJEMPLO 5 -

5. Se introduce en continuo en un reactor de acero, a 40°C, al abrigo de la luz, a una presión absoluta de 3 bares, 100 moles/hora de dicloro-1,1 etileno con 99,9% de pureza exento de agente estabilizador y 74 moles/hora de cloro y 5 g/hora de cloruro férrico, lo cual corresponde a 0,04% en peso. El tiempo de residencia de los reactivos en el reactor es de 15 horas y el coeficiente de transformación del dicloro-1,1 etileno al cabo de este tiempo es de 99,9% molar. Los productos orgánicos del efluente del reactor presentan la composición siguiente, expresada en % molar:

- 10.
- Tetracloro-1,1,1,2 etano 49,7
 - Tricloroetileno 26,3
 - 15. - Tricloro-1,1,1 etano 23,6
 - Pentacloretano y dicloro-1,1 etileno 0,4

20. La utilización de una sobrepresión conduce a la formación de una proporción relativamente importante de tricloro-1,1,1 etano por utilización in situ del ácido clorhídrico formado.

EJEMPLO 6 -

25. Se reproduce el ejemplo 2 introduciendo en el reactor, en lugar de 100 moles/h de dicloro-1,1 etileno, 100 moles/h de una mezcla exenta de agente estabilizador, que contiene 66,5% molar de dicloro-1,1 etileno, 23,5% molar de pentacloro-etano y 10% molar de tetracloro-1,1,2,2 etano, siendo el cloro introducido los 2/3 del ejemplo 2. La composición molar del efluente líquido es la siguiente:

30.

28 DIC.



- Pentacloretano 25,5 %
- Tetracloro-1,1,2,2 etano 10,0 %
- Tetracloro-1,1,1,2 etano 41,3 %
- Tricloretileno 15,3 %
- 5. - Tricloro-1,1,1 etano 2,0 %
- Dicloro-1,1 etileno 3,5 %
- Diversos 0,4 %

10. El coeficiente de transformación del dicloro-1,1-etileno es de 91,5% molar y el rendimiento en tetracloro-1,1,1,2-etano es de 67,8% molar.

EJEMPLO 7 -

15. Se reproduce el ejemplo 2 con dicloro-1,1-etileno de 99,9% de pureza y en el cual la impureza principal es el fenol a un grado de 0,03% en peso utilizado como agente estabilizador. Se encuentra a la salida del reactor una composición idéntica a la del ejemplo 2.

N O T A

20. 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

25. corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Francia nº PV. 134.292 de 29 de diciembre de 1.967 acogándose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y

30. por lo que se solicita Patente de Invención por 20

28 Dic 1944

años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION SIMULTANEA DE TETRACLORETANOS, TRICLORETILENO Y PENTACLORETANO"; caracterizándose por lo siguiente;

5. 1ª - Procedimiento para la obtención simultánea de tetracloreтанos, tricloretileno y pentacloreetano, por cloración de dicloretilenos, en presencia de catalizadore, caracterizado porque se hace reaccionar en una zona de reacción dicloretilenos en solución en un disolvente con cloro molecular al abrigo de radiaciones luminosas.
10. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la temperatura de la zona de reacción está comprendida entre 25º y 120ºC.
15. 3ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los dicloretilenos de partida están constituidos por dicloro-1,1 etileno que contiene dicloro-1,2 etilenos cis y/o -trans en cualesquiera proporciones.
20. 4ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los dicloretilenos de partida están constituidos por dicloro-1,1 etileno que contiene más especialmente de 20 a 70% molar de dicloro-1,2 etilenos-cis y/o trans.
25. 5ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el catalizador es un ácido de Lewis.
30. 6ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el catalizador es cloruro férrico.
- 7ª - Procedimiento según la reivindicación



ción 1ª, caracterizado porque la cantidad de catalizador es superior o igual a 0,008% en peso con relación a la fase líquida reaccional. .

5. 8ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la proporción molar cloro/dicloroetilenos utilizada se halla comprendida entre 0,3 y 3.

10. 9ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el disolvente se escoge entre los hidrocarburos alifáticos halogenados.

10ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el disolvente está compuesto por los productos clorados producidos por el presente procedimiento.

15. 11ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el tiempo de residencia en la zona de reacción puede variar de 2 a 25 horas.

20. 12ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se efectúa una agitación mecánica del medio reaccional principalmente para tiempos de reacción comprendidos entre 2 y 5 horas.

13ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la presión ejercida sobre el medio reaccional no excede de 1 bar.

25. 14ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la presión ejercida sobre el medio reaccional es superior a 1 bar, lo cual favorece la formación de tricloro-1,1,1 etano.

30. 15ª - Procedimiento para la obtención simultánea de tetracloreto, tricloroetileno y pentaclor-



etano, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

28 DIC. 1968

Madrid,

PRODUITS CHIMIQUES BECHINEY-SAINTE-GOBAIN,

Modelo de Memoria
de la Compañía

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the printed text of the company name and the model information.