

367122

SECCION TECNICA
INDUSTRIAL P.C.
CLASE C 07
SUBLASE B

PATENTE DE INVENCION

FMC No. 2256.



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE DESHIDROCLORACION

Solicitante: FMC CORPORATION, entidad norteamericana, residente en
633 Third Avenue, New York, New York, EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con la deshidrocloración
de hidrocarburos policlorados.

Los hidrocarburos clorados insaturados, tales como
el cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, tricloroetileno y

5. percloroetileno, son importantes productos comerciales. El clo-

**POOR
QUALITY**



ruro de vinilo y el cloruro de vinilideno son precursores de polímeros útiles, mientras que el tricloroetileno y el percloroetileno se usan profusamente como disolventes y agentes desengrasantes.

5. Se conocen varios métodos de producción de los hidrocarburos clorados insaturados. Uno de ellos es la deshidrocloración, en la que se trata un precursor que tiene más cloro del deseado en el producto, para la separación de cloruro de hidrógeno. En este procedimiento, el precursor se calienta a una elevada temperatura, generalmente de 200 a 600°C, y el hidrocarburo clorado insaturado resultante se separa del cloruro de hidrógeno subproducto. En muchos casos, este procedimiento es potencialmente la vía más económica hacia el producto deseado.

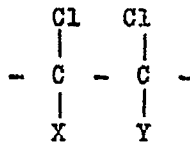
15. La reacción de deshidrocloración es sin embargo normalmente muy ineficaz y ha de catalizarse si ha de ser comercialmente factible. Aunque se han desarrollado varios catalizadores útiles para tal procedimiento, ninguno de ellos es completamente satisfactorio. Así, algunos de estos catalizadores no hacen que la reacción progrese a unos rendimientos suficientemente elevados, mientras que otros tienen por resultado la obtención de subproductos indeseables, tales como alquitranes polímeros o gomas. Otros catalizadores que han sido tratados son destruidos en el procedimiento o, en el mejor de los casos, son fácilmente desactivados o contaminados después de su uso durante un corto tiempo.

25. Se ha descubierto ahora que el cloruro sódico, el cloruro potásico o mezclas de ellos, y particularmente la sal de roca común, que tienen un tamaño de partícula de 2 a 360 mallas standard estadounidenses, y preferiblemente de 4 a 16 mallas standard estadounidenses, es un catalizador altamente selectivo



y efectivo para la deshidrocloración de hidrocarburos policlorados que tienen de 2 a 4 átomos de carbono. La reacción se realiza poniendo en contacto el hidrocarburo policlorado como vapor con el catalizador a una temperatura de 300 a 600°C aproximadamente, y preferiblemente de 400 a 500°C, en presencia de una pequeñísima cantidad de cloro u oxígeno. El procedimiento tiene por resultado la producción de elevadas cantidades de productos deseados, con la exclusión esencial de productos secundarios nocivos, tales como alquitranes polímeros o gomas. Además, el presente catalizador, que es de bajo costo y fácilmente disponible, es altamente resistente a la contaminación u otra degradación y puede usarse durante prolongados períodos sin pérdida de su actividad.

Los hidrocarburos policlorados que son deshidroclorados de acuerdo con el procedimiento de esta invención, son materiales que tienen de 2 a 4 átomos de carbono y presentan el grupo



en el que X es hidrógeno e Y es hidrógeno o cloro. Están ejemplificados por el 1,1,2-tricloroetano, 1,2-dicloroetano, 1,1,2,2-tetracloroetano, pentacloroetano, 1,1,1-tricloroetano, 1,1,1,2-tetracloroetano, 1,2-dicloropropano y diclorobutanos.

Los productos de la deshidrocloración de estos materiales, o de mezclas de ellos, varían naturalmente, dependiendo del material inicial. Cuando se deshidroclora el 1,1,2-tricloroetano, produce cloruro de vinilideno, un material útil en la producción de polímeros de cloruro de polivinilideno. Cuando se deshidrocloran de acuerdo con el presente procedimiento mezclas de cloroetanos, por ejemplo 1,2-dicloroetano, y 1,1,2-tricloroetano, los productos de reacción incluyen cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y

12 MAYO 19



- cis-dicloroetileno y trans-dicloroetileno. Es una interesante característica del presente catalizador el que las mezclas de alimentación de cloroetanos y cloroetenos, cuando se tratan por el presente procedimiento, empleando el catalizador de la invención, reaccionan selectivamente sólo en la molécula de cloroetano. Es también importante que la presencia de materiales con frecuencia asociados a los hidrocarburos policlorados y que es sabido que actúan como inhibidores de la deshidrocloración, por ejemplo el tolueno, hexano y alcoholes, no ejerza ningún efecto nocivo sobre los ritmos de reacción o distribución de productos cuando se emplea el presente catalizador.
- 5.
- 10.

- El catalizador usado en la reacción es una o ambas sales cloruro sódico y cloruro potásico, preferiblemente sal de roca, que tenga un tamaño de partícula de 2 a 360 mallas standard estadounidenses y preferiblemente de 4 a 16 mallas standard estadounidenses. Este catalizador se usa en capa fija o en capa flúida. Las partículas inferiores a 360 mallas tienden a escapar del reactor, tanto si se usan en capa fija como en capa flúida, en tanto que las partículas superiores a 2 mallas aproximadamente son difíciles de obtener y en cualquier caso tienen un área superficial pequeña disponible para su contacto con los gases de reacción y por consiguiente son menos eficaces para un determinado peso de catalizador. El tamaño de partícula empleado para operaciones particulares, ya sea para capa fija o para flúida, está de acuerdo con la práctica conocida y en el caso de capa flúida oscila normalmente entre 50 y 360 mallas standard estadounidenses y en el caso de capa fija entre 2 y 50 mallas standard estadounidenses.
- 15.
- 20.
- 25.

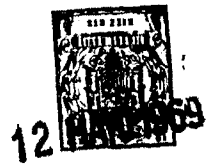
- La reacción se efectúa en presencia de una pequeñísima cantidad de cloro u oxígeno, que actúan como iniciadores de la
- 30.



reacción. Se emplea aproximadamente de 0,0001 a 0,002 moles del gas por mol de hidrocarburo clorado objeto de deshidrocloración. La presencia de más cloro u oxígeno no es nociva, hasta una cantidad razonable, por ejemplo de 0,1 mol por mol de reactivo hidrocarburo clorado, aunque a niveles superiores a dicha proporción pueden producirse reacciones secundarias nocivas. Aunque la reacción de deshidrocloración progresa en cierta medida en muchos casos en ausencia del gas iniciador, la reacción bajo tales condiciones no proporciona el alto grado de eficacia conseguido cuando se encuentra presente el cloro u oxígeno.

La temperatura a que se efectúa la reacción de deshidrocloración es del orden de 300 a 600°C y preferiblemente de 400 a 500°C. Una operación a temperaturas inferiores tiende a retardar indebidamente la reacción; dicha reacción se aminora a un ritmo no práctico en el caso de muchos hidrocarburos policlorados, por debajo de unos 300°C. La realización de la reacción por encima de 600°C aproximadamente, tiene con frecuencia por resultado la producción de subproductos nocivos, aún cuando se use el catalizador de esta invención, y por consiguiente se evita normalmente, aunque con algunos precursores puede efectuarse una reacción útil a temperaturas moderadamente superiores a 600°C.

El hidrocarburo policlorado se pone en contacto con el catalizador durante un espacio de tiempo que sea suficiente para permitir el grado de reacción deseado. En términos generales, la reacción progresa con gran rapidez, completándose en un tiempo del orden de 0,2 a 10 segundos. El tiempo en que los gases de reacción están en contacto con el catalizador, y por consiguiente el tiempo de reacción, pueden ajustarse, por ejemplo, ajustando el ritmo de flujo del gas, el tamaño de la cámara y



la configuración y cantidad de catalizador. Evidentemente, son aceptables tiempos de contacto más prolongados, aunque en gran parte por razones económicas es deseable un tiempo de contacto tan corto como sea posible y compatible con una reacción completa. Normalmente, a temperaturas superiores dentro del orden de 400 a 600°C, se requieren tiempos más cortos que cuando se emplean temperaturas inferiores dentro del citado orden.

La presión a que se lleva a cabo el procedimiento de esta invención no es importante. Es posible operar a presiones ambientales o presiones superiores o inferiores a ellas, por ejemplo tan bajas como de 300 mm Hg ó tan elevadas como de 1600 mm Hg, sin ningún efecto nocivo.

Los productos de la reacción son el hidrocarburo clorado deshidroclorado y cloruro de hidrógeno deseados, en asociación con parte del hidrocarburo policlorado precursor. Cuando se desee, éste último puede reciclarse después de separarse de los productos de reacción y del cloruro de hidrógeno. Este puede separarse por absorción, neutralización u otros medios conocidos, de la mezcla de reacción, antes o después de la separación de los productos deseados del material precursor, lo que se efectúa convenientemente por destilación.

Los siguientes ejemplos se ofrecen a título ilustrativo del procedimiento de esta invención, solamente, no debiéndose considerar como limitativos del ámbito de la misma en ningún sentido. Cuando se hace referencia a hidrocarburo como alimentación en los ejemplos en que no se mencionan gases adicionales, aquéllos fueron introducidos con el nitrógeno inerte y cloro en las relaciones molares indicadas en el ejemplo 1.

Ejemplo 1

Se cargó un tubo de vidrio pìrex de un diámetro externo



- de 28,6 milímetros y de una longitud de 609 milímetros, con un volumen de 300 cm³ de sal de roca (cloruro sódico) de un tamaño de mallas standard estadounidenses de 6 a 8. Se introdujo 1,1,2-triclorooctano líquido en un vaporizador y los vapores resultantes
5. se mezclaron con nitrógeno y cloro en una relación molar entre triclorooctano, nitrógeno y cloro de 1:1:0,001 y se pasaron a 450°C a través del reactor, que fué calentado a 450°C. Se mantuvo un ritmo de alimentación de 30 g por hora, proporcionando un tiempo de residencia de 7,5 segundos.
10. Los gases efluentes fueron recogidos y destilados en los componentes hidrocarburos clorados y cloruro de hidrógeno subproducto. Se deshidrocloró esencialmente el 100% del 1,1,2-triclorooctano en una mezcla al 50-50% en peso de cloruro de vinilideno y cis-dicloroetileno y trans-dicloroetileno. No se produjo ninguna carbonización, formación de alquitrán ni formación
15. de polímeros en la capa de catalizador ni en los productos.

Ejemplos comparativos

- Estos ejemplos se realizaron con varios catalizadores distintos en lugar de la sal de roca empleada en el ejemplo 1.
20. La tabla 1 muestra el catalizador, la temperatura del reactor y la cantidad de 1,1,2-triclorooctano convertido en cloruro de vinilideno y cis-dicloroetileno y trans-dicloroetileno. Se siguió el procedimiento del ejemplo 1 con relación a las condiciones de operación, salvo cuando se especifique otra cosa.

Ejemplo 2

25. Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, empleando sal de roca como catalizador en la deshidrocloración de 1,2-diclorooctano. También se efectuó una operación comparativa, en ausencia de catalizador, y los resultados de los dos experimentos se muestran en la tabla 2. En este caso, el producto deseado era cloruro de vinilo, que es un útil monómero formador de polímero.
- 30.



12 MAYO 1969

T A B L A 1

% DE CONVERSION

<u>Catalizador</u>	<u>Tempe- ratura del reac- tor °C</u>	<u>En clo- ruro de vinilideno</u>	<u>En sub- produc- tos ¹</u>	<u>Total</u>	<u>Observaciones</u>
Arena	450	12	60	72	Carbonización y alquitranes
Arena	500	12	79	91	"
Gel de sílice	450	15	60	75	"
Carbón activado	450	2	77	79	"
Alúmina gamma	450	vestigios	89	89	"
Magnesia de sílice	450	vestigios	60	60	"
Carburo de sílice	450	vestigios	60	60	"
Celite Tipo V	450	vestigios	75	75	"
Grafito	450	4	60	64	"
Mulnorite	450	15	60	75	"
Magnesia de sílice + 10% Cl ₂ Cu	450	vestigios	85	85	"

¹ Cis-dicloroetileno y trans-dicloroetileno y otros subproductos hidrocarburos clorados. El producto deseado era cloruro de vinilideno, un precursor de polímeros útiles.

T A B L A 2

<u>Catalizador</u>	<u>Tempe- ratura del reac- tor °C</u>	<u>Conversiones a cloruro de vinilo. %</u>	<u>Observaciones</u>
Ninguno	400	15	Alguna carbonización
Sal de roca	400	80	Ninguna carbonización ni alquitranes



Ejemplo 3

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, con la excepción de que la alimentación consistió en una mezcla al 50-50% en peso de 1,2-dicloroetano y 1,1,2-tricloroetano. La conversión a una mezcla de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno fué superior al 80%, convirtiéndose solamente un 20% en cis-dicloroetileno y trans-dicloroetileno. No se produjo ningún alquitrán ni polímero.

Ejemplo 4

10. Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, con la excepción de emplearse 1,1,1-tricloroetano como alimentación. La conversión del material de alimentación en cloruro de vinilideno fué superior al 95%, sin ninguna carbonización ni producción de alquitranes.

Ejemplo 5

15. Se siguió el procedimiento del ejemplo 4, con la excepción de emplearse como alimentación una mezcla al 50-50% en peso de 1,1,1-tricloroetano y tricloroetileno. La conversión de 1,1,1-tricloroetano en cloruro de vinilideno fué casi cuantitativa; todo el tricloroetileno fué recuperado sin ninguna alteración, no formándose ningún alquitrán ni otros subproductos.

Ejemplo 6

20. Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, con la excepción de emplearse como alimentación 1,1,2,2-tetracloroetano. La conversión del material de alimentación en tricloroetileno fué superior al 85% y no se formó ningún otro producto.

Ejemplo 7

25. Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, con la excepción de que la alimentación consistió en una mezcla al 70-30% en peso de 1,1,2-tricloroetano y percloroetileno. Se deshidrocloró

30.



esencialmente el 100% de 1,1,2-tricloroetano a una mezcla al 50-50% en peso de cloruro de vinilideno y cis-dicloroetileno y trans-dicloroetileno; todo el percloroetileno fué cuantitativamente recuperado sin alteración. La reacción se efectuó continuamente durante más de 100 horas. No hubo ninguna carbonización, formación de alquitrán ni formación de polímero en la capa de catalizador ni en los productos. El cloruro de vinilideno y el cis-dicloroetileno y trans-dicloroetileno eran de pureza tan elevada que no fué necesaria ninguna rectificación subsiguiente del producto.

5. Los anteriores ejemplos demuestran la eficacia del presente catalizador en la catálisis de una deshidrocloración de hidrocarburos policlorados a productos deshidroclorados útiles. El catalizador es económico, duradero y altamente selectivo. Cuando se usa, no se forma esencialmente ningún alquitrán ni otros polímeros indeseables durante la reacción de deshidrocloración, habiéndose observado que no es fácilmente contaminado por la presencia de los inhibidores de deshidrocloración conocidos. Los ejemplos comparativos demuestran también la eficacia del presente catalizador en comparación con una variedad de otros conocidos materiales catalíticos.
10. 15. 20.

NOTA

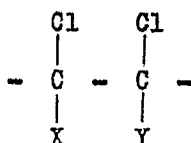
- Descripción suficiente de la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica Ser. No. 733.787 de fecha 3 de junio de 1.968, accogiéndose 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
25. 30.



12 MAYO 1969

solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDI-
MIENTO DE DESHIDROCLORACION, caracterizándose por lo siguiente:

5. 1º.- Procedimiento de deshidrocloración de un hidrocar-
buro policlorado que tiene de 2 a 4 átomos de carbono y presenta
el grupo



10. en el que X es hidrógeno e Y es hidrógeno o cloro, caracterizado
porque el hidrocarburo policlorado se pone en contacto, a una
temperatura de 300 a 600°C, con un catalizador desmenuzado del
grupo consistente en cloruro sódico, cloruro potásico y mezclas
de ellos, teniendo el catalizador un tamaño de partícula de 2 a
360 mallas standard estadounidenses, en presencia de una pequeñí-
sima cantidad de cloro u oxígeno.
15. 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracte-
rizado porque la temperatura es de 400 a 500°C.
- 3º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª,
caracterizado porque el catalizador es sal de roca.

20. 4º.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracte-
rizado porque la sal de roca tiene un tamaño de partícula de 4 a
16 mallas standard estadounidenses.

25. 5º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª,
caracterizado porque el hidrocarburo policlorado que es deshidro-
clorado, consiste en 1,1,2-tricloroetano, 1,2-dicloroetano, 1,1,1-
tricloroetano ó 1,1,2,2-tetracloroetano.

6º.- Procedimiento de deshidrocloración, tal y como que-
da sustancialmente descrito en la presente Memoria.

367.122 12 MAYO 1969



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

Madrid,

12 MAYO 1969

FMC CORPORATION

GÓMEZ ACEBO Y MODEI
S. S. / Madrid / F. Hernández Ruiz