

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION L.P.C.  
CLASE C07  
SUBCLASE C

P.- 42.471

Brev-MDL/CV  
Cas S. 68/24



11 S

370859

**Memoria descriptiva**

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE.

entidad / de nacionalidad belga

con domicilio en 33, Rue du Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION SIMULTANEA DE TRICLOROETILENO, PERCLOROETILENO Y TETRACLORURO DE CARBONO"

(Clase Internacional C07c)

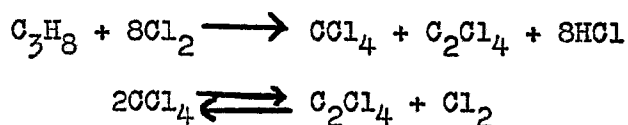
6.9.69.

**POOR  
QUALITY**



El presente invento concierne a un perfeccionamiento en los procedimientos para la fabricación de tricloroetileno, percloroetileno y tetracloruro de carbono por pirólisis clorada de hidrocarburos  $C_3$  y de sus derivados de cloración parcial.

Es bien conocido que clorando el propano, el propileno o sus derivados parcialmente clorados a temperaturas que van desde 450 hasta 800°C, se puede obtener una mezcla de percloroetileno y de tetracloruro de carbono. Esta pirólisis clorada se efectúa en general en presencia de uno de los dos productos de la reacción ( $C_2Cl_4$  o  $CCl_4$ ) que se mueve en lanzadera tal como lo indican las patentes USA 2.442.324, 2.577.388, 2.727.076 a nombre de Dow Chemical Company: se asiste entonces a las reacciones siguientes, cuando se parte de propano:



teniendo como efecto el  $CCl_4$  o el  $C_2Cl_4$  que se mueve en lanzadera, el de desplazar el equilibrio anterior en el sentido deseado; este equilibrio es desplazado cada vez más hacia la derecha cuando se eleva la temperatura entre 400 y 700°C, tal como lo muestra el artículo de V. V. Korshak (J. Gen. Chem. USSR, 1947, 17, páginas 1626-1631).

Se sabe igualmente que trabajando entre 400 y 500°C y con un ligero déficit de cloro con relación a la cantidad requerida para la cloración total de la carga  $C_3$ , se obtienen cantidades variables de  $C_2HCl_3$  junto con  $CCl_4$  y  $C_2Cl_4$ , tal como lo sugiere la patente canadiense

30  
6.9.69.



530.482 a nombre de Dow Chemical Company; este hecho ha sido confirmado además en la solicitud de patente japonesa a nombre de Sumitomo Chemical Company publicada el 25.6.1963 bajo el número 2506/63, la cual prevé, con este fin, introducir el hidrocarburo  $C_3$  ( $C_3H_8$  o  $C_3H_6$ ) y el cloro por medio de una tobera dispuesta en el eje del reactor y que desemboca en el interior de este; según este procedimiento, el análisis del producto clorado líquido obtenido indica contenidos generales de  $C_2HCl_3$  del orden de 15 a 25% en moles, que llegan incluso a 30-32% cuando precisamente la proporción  $Cl_2/C_3$  es inferior en aproximadamente 0,5 a 1 a la que corresponde a la percloración total; cualquiera que sea la razón, se comprueba que según este procedimiento, en el cual se observan no obstante tiempos de reacción globales suficientemente largos, del orden de varias decenas de segundo, no se ha transformado una buena parte de la carga de  $C_3$ ; los grados de conversión más elevados del hidrocarburo en productos clorados útiles permanecen del orden de 90%, para no llegar más que a 65-75% cuando el contenido de  $C_2HCl_3$  del producto es el más grande.

Según este procedimiento, se comprueba por consiguiente que el grado de conversión de la carga en  $C_2HCl_3$ ,  $CCl_4$ ,  $C_2Cl_4$  y productos clorados  $C_3$  recirculables permanece insuficiente; la parte restante de esta carga puede encontrarse invariable, en cuyo caso es conveniente recuperarla para una recirculación, pero igualmente puede dar lugar a productos perclorados pesados de  $C_4$  y  $C_6$  tales como hexaclorobutadieno y hexaclorobenceno, los cuales no son reutilizables.

30  
6.9.69.



La firma solicitante ha descubierto ahora con condiciones bien precisas que permiten evitar estos inconvenientes y llegar a grados de conversión de la carga en productos clorados útiles próximos a 100%.

5 El invento concierne a un procedimiento para la obtención simultánea de tricloroetileno, de percloroetileno y de tetracloruro de carbono por acción del cloro, a temperatura elevada y eventualmente bajo una presión diferente de la atmosférica, sobre uno o varios compuestos  
10 escogidos entre el propano, el propileno, o sus productos de cloración parcial, eventualmente en presencia de diluyentes tales como percloroetileno, tetracloruro de carbono y cloruro de hidrógeno, caracterizado por que se mantiene la temperatura de reacción entre 475 y 525°C, to  
15 mando la proporción molar de cloración  $Cl_2/C_3$  un valor que va desde  $n$  hasta  $n+1$ , siendo  $n$  la proporción molar mínima que corresponde a la percloración, siendo el tiempo de permanencia  $t_1$ , bajo una presión  $p_1$  igual a 1 atmósfera, a 475°C, de 4,3 segundos con la proporción  $n$ , y de 3,7  
20 segundos con la proporción  $n+1$ ; a 525°C, de 2,3 segundos con la proporción  $n$  y de 1,7 segundos con la proporción  $n+1$ , y tomando entre 475 y 525°C y entre las proporciones  $n$  y  $n+1$  cualquier valor situado sobre el cuadrilátero que se obtiene uniendo los cuatro puntos representa  
25 dos por los valores antedichos sobre un diagrama tiempo de permanencia-temperatura siendo determinados los tiempos de permanencia  $t_i$ , bajo una presión cualquiera  $p_i$  expresada en atmósfera, a partir del tiempo  $t_1$ , por la relación  $t_i = t_1 p_i^{-\frac{1}{2}}$ .

30  
6.9.69.

Uno de tales diagramas, establecido para la



presión de 1 atmósfera, está representado en la figura aneja : en abscisas las temperaturas en  $^{\circ}\text{C}$ , en ordenadas los tiempos de permanencia en segundos; las rectas trazadas corresponden a las proporciones  $n$  y  $n+1$ .

5 Diagramas análogos pueden ser trazados para cualquier presión diferente de la atmosférica, después de calcular los tiempos de permanencia adecuados según la relación antes citada, que resulta a su vez de la cinética de la reacción; así es como, si la presión total es de 4 o de 9 atmósferas, será conveniente observar tiempos de permanencia iguales a la mitad o a la tercera parte de los que se requieren cuando uno se encuentra a la presión atmosférica. La relación permanece válida igualmente cuando  $p_1$  representa una presión inferior a la atmosférica.

10

15

Respetando estas condiciones, se llega a una utilización total de la carga de  $\text{C}_3$  introducida.

Se obtienen esencialmente  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  y  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ , así como una pequeña fracción de hidrocarburos clorados de  $\text{C}_3$  recirculables, los cuales comprenden esencialmente  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ ,  $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{C}_3\text{HCl}_5$ ,  $\text{C}_3\text{HCl}_7$  y  $\text{C}_3\text{Cl}_6$ , es decir productos capaces a su vez de proporcionar  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  y  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ; estos derivados clorados de  $\text{C}_3$  recirculables representan menos de 10% en moles en el producto clorado bruto que se obtiene.

20

25

Los productos clorados pesados no reutilizables, tales como hexaclorobutadieno y hexaclorobenceno, no se forman más que en cantidad despreciable en el procedimiento según el invento; en efecto, se forma de ellos menos de 1 mol por 100 moles de carga de  $\text{C}_3$  introducida en

30

6.9.69.

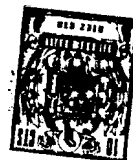


el horno.

5 A este respecto, es importante que la propor-  
ción de cloración quede fijada dentro de los límites in-  
dicados; el valor de  $n$  depende de la naturaleza de la  
carga, será de 8 para  $C_3H_8$ , de 7 para  $C_3H_6$ , de 6 para  
10  $C_2H_4Cl_2$ , etc; pero cuando esta proporción es inferior a  
 $n$ , se obtiene mucha mayor cantidad de productos pesados  
no reutilizables tales como  $C_4Cl_6$  y  $C_6Cl_6$ , aunque parale-  
lamente la proporción de  $C_2HCl_3$  en el producto clorado  
útil obtenido sea mayor; para evitar la formación de pro-  
ductos pesados, es necesario admitir en el reactor más  
cloro que lo que es necesario para llegar a la etapa  
 $C_3HCl_7$  la cual es teóricamente la más favorable para la  
formación de  $C_2HCl_3$ ; el cloro en exceso se fija por adi-  
15 ción sobre los radicales intermedios evitando así su di-  
merización en productos pesados no recuperables. La pro-  
porción de cloración debe ser al menos igual a  $n$ ; una  
proporción superior a  $n + 1$  carece de efecto sobre la for-  
mación de productos pesados; por el contrario, provoca  
20 una disminución en las proporciones de  $C_2HCl_3$  formados.

El margen de temperatura es también muy im-  
portante; cuando se trabaja a  $450^{\circ}C$  se comprueba que la  
proporción de  $C_2HCl_3$  formado es bastante pequeña y depen-  
de poco de la proporción de cloración, pero se obtiene  
25 mucho menos  $CCl_4$  y la cantidad de hidrocarburos clorados  
de  $C_3$  a recircular es mucho más elevada. A  $550^{\circ}C$ , la pro-  
porción de  $C_2HCl_3$  es sensiblemente mayor, pero se obtiene  
mucho menos de  $C_2Cl_4$ , y las condiciones adecuadas de reac-  
ción son más difíciles de aplicar; a partir de  $550^{\circ}C$ , en  
30 efecto, los tiempos de permanencia impuestos se hacen in-

6.9.69.



feriores al segundo. Manteniendo, según el invento, la temperatura entre 475 y 525°C, se obtiene la conversión máxima en  $C_2HCl_3$ ,  $C_2Cl_4$  y  $CCl_4$  sin tener que observar para esto tiempos de permanencia difícilmente realizables en la práctica, bajo presión igual o superior a 1 atmósfera.

Se pueden diluir los reactivos mediante cualquier diluyente conocido, tal como  $HCl$ ,  $CCl_4$  o  $C_2Cl_4$ , que tienen sobre todo como efecto el de uniformizar la temperatura del margen escogido, y el de modificar el tiempo de permanencia. El equilibrio  $2CCl_4 \rightleftharpoons C_2Cl_4 + 2Cl_2$  es desplazado poco en las proximidades de 500°C, si bien la producción final de  $CCl_4$  y de  $C_2Cl_4$  no depende apenas de la influencia del  $CCl_4$  o del  $C_2Cl_4$  de dilución.

El procedimiento puede ser puesto en práctica en tubo vacío o en lecho fluidificado y los tiempos de permanencia según el invento están expresados siempre por la proporción entre el volumen de reacción  $V$  y el caudal total de los gases que entran en el reactor, siendo calculado este caudal a la temperatura y a la presión de funcionamiento del reactor; en el caso de un reactor de lecho fluidificado, el volumen de reacción  $V$  es la diferencia entre el volumen del lecho fluidificado propiamente dicho y el que ocupan las partículas sólidas de este lecho; en el caso de un reactor tubular vacío, el volumen  $V$  es entonces el volumen geométrico propiamente dicho.

Con el fin de ilustrar mejor las ventajas del procedimiento, se han descrito a continuación los resultados de cuatro ensayos realizados, de una manera no limitativa, a partir de  $C_3H_6Cl_2$ .

30  
6.9.69.



Se ha utilizado un reactor con lecho fluidifi-  
cado de arena, constituido por un tubo de Inconel (diáme-  
tro interno 50 mm) provisto de un vaso de expansión y ca-  
lentado eléctricamente. Los reactivos son precalentados e  
5 introducidos separadamente por debajo de una rejilla de  
Ni que constituye el soporte del lecho. Las característi-  
cas de la arena utilizada son las siguientes: diámetro de  
las partículas 40-250  $\mu$ , densidad aparente por fluidez  
libre 1,36 kg/litro. Las temperaturas en el reactor son  
10 medidas con ayuda de una serie de termopares dispuestos  
dentro de una funda axial.

6.9.69.

6.9.69.

| Temperatura                                       | 475º C  | 500º C                    | 525º C                      |
|---|---|---------------------------|-----------------------------|
| Carga   | $C_3H_6Cl_2$ :<br>100 moles                               | $C_3H_6Cl_2$ :100 moles   | $C_3H_6Cl_2$ :<br>100 moles |
| Proporción de cloración                           | 6   | 6                         | 6                           |
| Tiempo de permanencia (segundos)                  | 4,3   | 3,3                       | 2,3                         |
| Presión (atmósferas)                              | 1   | 1                         | 1                           |
| Productos obtenidos:<br>número total de moles     | $CCl_4$<br>$C_2Cl_4$<br>$C_2HCl_3$<br>$C_3$ reciclables   | 94<br>61<br>27<br>10      | 87<br>61,5<br>25<br>13      |
| Balance de C                                      | 100   | 99,7                      | 98,7                        |
| Productos obtenidos:<br>repartición en % en moles | $CCl_4$<br>$C_2Cl_4$<br>$C_2HCl_3$<br>- $C_3$ reciclables | 49<br>31,8<br>14,1<br>5,1 | 46,7<br>33,0<br>13,4<br>6,9 |



11 SEP. 1969



Estos ejemplos muestran claramente que, respetando las condiciones operatorias que constituyen el objeto del invento, se llega a una conversión total de la carga, representando el total de los compuestos  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  y  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  formados más de 90% en moles del producto clorado bruto.

Es evidente, no obstante, que es posible obtener contenidos más elevados de tricloroetileno en los productos de  $\text{C}_2$ ; estos contenidos pueden llegar hasta 50% en moles: se elevan para un mismo grado de cloración cuando se reduce el tiempo de permanencia; por ejemplo a  $500^\circ\text{C}$ , se obtiene 50% en moles de tricloroetileno en los productos  $\text{C}_2$  para una proporción igual a  $\frac{n-1}{n}$  y un tiempo de permanencia de 2,2 segundos; para una misma proporción de cloración, si se observa un tiempo de permanencia de 5 segundos, este contenido no es más que de 41%. No obstante, bajo estas condiciones, el grado de conversión de la carga baja considerablemente y se forma mucha mayor cantidad de compuestos clorados pesados no recuperables.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica, el 26 de Septiembre de 1.968, bajo el número 63.935, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se

25  
6.9.69.



presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Procedimiento para la obtención simultánea de tricloroetileno, percloroetileno y tetracloruro de carbono, por acción del cloro a temperatura elevada y eventualmente, bajo una presión diferente a la atmosférica, sobre uno o varios compuestos elegidos entre el propano, el propileno o sus productos de cloración parcial  
10 eventualmente en presencia de diluyentes tales como cloroetileno, tetracloruro de carbono y cloruro de hidrógeno, caracterizado porque se mantiene la temperatura de la reacción entre 475 y 525°C, tomando la relación molar de cloración  $Cl_2/C_3$ , un valor que va de  $n$  a  $n + 1$ , siendo  $n$   
15 la relación molar mínima correspondiente a la percloración, siendo el tiempo de permanencia  $t_1$  bajo una presión  $p_1$  igual a una atmósfera, a 475°C de 4,3 segundos a la relación  $n$ , y de 3,7 segundos a la relación  $n + 1$ , a 525°C, de 2,3 segundos a la relación  $n$ , y 1,7 segundos a  
20 la relación  $n + 1$ , y tomando entre 475 y 525°C y entre las relaciones  $n$  y  $n + 1$ , todo valor situado en el cuadrilátero que se obtiene uniendo los cuatro puntos representados por los valores citados sobre un diagrama tiempo de permanencia - temperatura, estando los tiempos de permanencia  $t_i$ , cuando se opera bajo una presión cualquiera  $p_i$  expresada en atmósferas, determinados a partir de los tiempos  $t_1$  por la relación  $t_i = t_1 p_i^{-\frac{1}{2}}$ .

25 2.- Procedimiento para la obtención simultánea de tricloroetileno, percloroetileno y tetracloruro de carbono.

30  
6.9.69.



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 doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

11 SEP. 1969

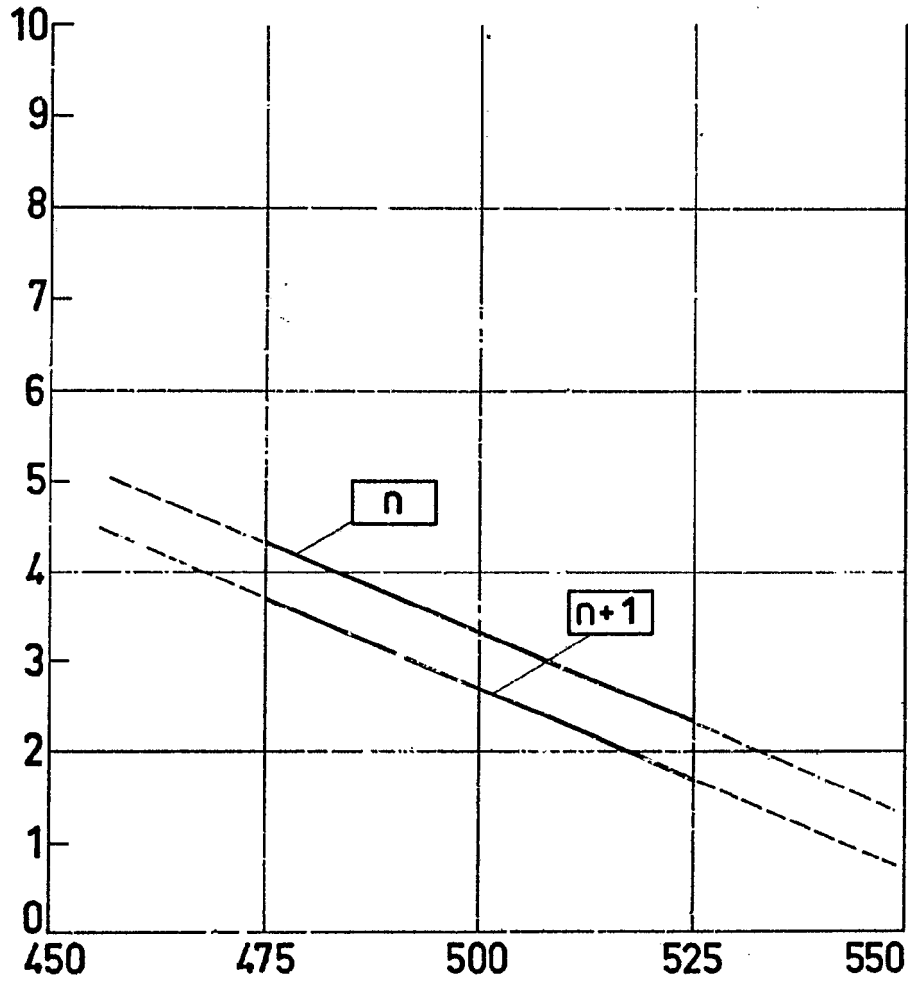
P. A.

Alberto de Lizaso  
Por Poder  
*Arta*

G.D.S.  
6.9.69.

370859

1947



*Carte*