

377170

P.- 44.098

Cas, S.69/9

377170



Memoria descriptiva

5 MAS
SOLVAY & CIE
C.07
SUBCLASE C

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE.

entidad / ~~de nacionalidad~~ belga

con domicilio en 33, Rue Du Prince Albert, Ixelles, Bruselas,
Bélgica.

por: "PERFECCIONAMIENTOS EN EL PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TRICLOROETILENO Y DE PERCLOROETILENO CON FUERTE PROPORCION DE TRICLOROETILENO"
(Clase Internacional C07c)



El presente invento concierne a perfeccionamientos en el procedimiento de obtención de tricloroetileno por pirólisis clorada de 1,2 dicloroetano.

5 El procedimiento en lecho fluido, expuesto en la patente británica 673.565 de Diamond Alkali Company, consiste en hacer pasar una mezcla de cloro y de dicloroetano a través de una masa fluidificada mantenida entre 250 y 700°C, estando comprendida la proporción molar de cloro/dicloroetano entre 1,5 y 3; en estas condiciones, se convierte 90 a 95% del dicloroetano en un conjunto de derivados clorados C_2 que contienen sobre todo C_2Cl_4 y un poco menos de C_2HCl_3 , cuya producción acumulada representa entre 85 y 90% del dicloroetano transformado.

10 Cuando se emplea un reactor desprovisto de cuerpos de contacto, se prevé mezclar con los reactivos una cantidad suficiente de diluyente, esencialmente CCl_4 y C_2Cl_4 , para que la temperatura en la zona de reacción permanezca comprendida entre 390 y 590°C (patente canadiense 530.482 a nombre de Dow Chemical Co.), estando comprendida 15 la proporción molar de cloro/dicloroetano entre 2 y 3. Según este procedimiento, es posible ciertamente obtener mucha más cantidad de tricloroetileno que de percloroetileno y, recirculando al horno de cloración los derivados más ligeros, tales como los dicloroetilenos, se comprueba que 20 la proporción de tricloroetileno formado puede ser aumentada todavía más; no obstante, este procedimiento ofrece un grave inconveniente, deja inalterada una buena parte del cloro introducido, si bien este cloro residual debe ser recuperado y después recirculado para que el procedimiento sea rentable, lo cual grava por consiguiente las 25 30

377170

5 MAR



operaciones de separación ulterior.

Para evitar este inconveniente, se ha propuesto en la patente belga 667.566 a nombre de Imperial Chemical Industries, añadir a los reactivos una pequeña cantidad de oxígeno, aproximadamente 1 a 3% en volumen con relación al cloro; los ejemplos muestran que, efectivamente, este medio disminuye la cantidad de cloro que no ha reaccionado, pero esto es a costa de una pérdida de carbono, por pequeña que sea, bajo forma de óxidos de carbono; estos ejemplos muestran también que en el procedimiento habitual es decir sin inyección de oxígeno, se forma mucha más cantidad de derivados clorados del etano, tales como $C_2H_2Cl_4$ y C_2HCl_5 , lo cual obliga a elevar la temperatura; ahora bien, esto no es ventajoso, dado que se ha podido comprobar que cuanto más se eleva la temperatura entre 350 y 500°C, más derivados pesados C_4 , tales como hexaclorobutadieno, se forman.

De los procedimientos actualmente conocidos, para obtener tricloroetileno a partir de 1,2 dicloroetano, ninguno permite por consiguiente obtener de modo simultáneo una conversión total del dicloroetano y del cloro en una mezcla de productos clorados que contiene más de 85% en moles de tricloroetileno y de percloroetileno en una proporción molar C_2HCl_3/C_2Cl_4 al menos igual a 3.

Una de las metas del presente invento es precisamente llegar a tal resultado poniendo en práctica medios simples y particularmente eficaces.

El invento concierne a perfeccionamientos en el procedimiento para la preparación de tricloroetileno y de percloroetileno con fuerte proporción de tricloroetileno

377170



5 por pirólisis clorada de 1,2 dicloroetano y recirculación
de los cloroetilenos, en presencia de un diluyente en un
horno de lecho fluido de partículas inertes, mantenido
por encima de 350°C y bajo presión, estando caracteriza-
dos dichos perfeccionamientos porque simultáneamente se
10 mantiene la temperatura del horno entre 390 y 450°C, su
presión por encima de 8 kg/cm², la proporción molar de
cloro/dicloroetano entre 2,15 y 2,35, siendo la cantidad
total de los dicloroetilenos y tricloroetilenos recircula-
dos de 0,35 a 0,65 moles por mol de dicloroetano de nueva
aportación que entra en el horno.

15 Tal como se ha dicho precedentemente, la tempe-
ratura tiene una influencia sobre la cantidad de subpro-
ductos formados. A partir de 450°C, puede obtenerse una
conversión de 10 a 15% del dicloroetano en productos pesa-
dos de los cuales 7% aproximadamente son pentaclorobuta-
dienes u hexaclorobutadienos, compuestos bien conocidos
por su estabilidad térmica, y que son difíciles de escin-
dir o desdoblar en CCl₄ y C₂Cl₄, siendo el resto cloroeta-
20 nos fácilmente aprovechables, por ejemplo por deshidrocloración
alcalina.

25 Por debajo de 400°C, este contenido de C₄ clora-
dos puede disminuir a alrededor de 3 a 5% del dicloroeta-
no que ha entrado en el horno, por esta razón es por que
se prefiere mantenerse entre 390 y 450°C.; con el fin de
governar mejor la temperatura se pueden diluir los reacti-
vos, por ejemplo por medio de una cantidad de lanzadera
de CCl₄ y ya se obtienen buenos resultados con cantidades
de CCl₄ tan pequeñas como 0,5 veces la cantidad de cloro
30 utilizada; el diluyente puede ser también percloroetileno.



No obstante interesa que a estas temperaturas situadas entre 390 y 450°C, se llegue a utilizar sustancialmente todo el cloro de manera que se evite la etapa de recuperación necesaria hasta ahora cuando no se introducía oxígeno; ahora bien, se ha podido comprobar que con proporciones de cloro/dicloroetano comprendidas entre 2,15 y 2,35, consideradas como las mas favorables para la obtención preferente del tricloroetileno, se llega, incluso a temperaturas de 390-400°C, a no encontrar ya cloro, a condición de que la presión sea al menos de 8 kg/cm².; en estas condiciones, la cantidad de subproductos pesados, que es sobre todo función de la temperatura, no ha variado sensiblemente y se convierte todo el cloro con producción esencial de C₂HCl₃ y C₂Cl₄.

Para que, en esta producción, la proporción molar C₂HCl₃/C₂Cl₄ sea aumentada, se sabe que es posible recircular al horno los cloroetilenos ligeros que se forman allí, pero la sociedad solicitante ha comprobado que esta recirculación debería efectuarse en condiciones bien precisas; en efecto, con proporciones molares cloro/compuestos C₂(Cl₂/C₂) inferiores a 1,3, se produce una carbonización importante, hasta el punto de que los rendimientos molares de productos clorados C₂ introducidos son ya respectivamente de 89 y 77% para proporciones Cl₂/C₂ iguales a 1,25 y 1,15. Para reducir la importancia de la carbonización, se puede elevar ciertamente la cantidad de CCl₄ que circula en lanzadera, pero entonces es necesario consumir más calorías para evaporar esta cantidad de lanzadera. Se prefiere, por lo tanto, por todas estas razones, mantener una proporción Cl₂/C₂ superior a 1,3.

377170

24 AB 

A partir de este valor, se transforma la totalidad de los compuestos C_2 en productos clorados útiles, pero para obtener una proporción C_2HCl_3/C_2Cl_4 de al menos 3 es necesario vigilar el no sobrepasar una proporción Cl_2/C_2 de 1,7; en efecto, más allá de este valor la cantidad de percloroetileno formado se hace demasiado importante.

Estando definidas de esta manera las proporciones $Cl_2/C_2H_4Cl_2$ y Cl_2/C_2 , respectivamente, entre 2,15 y 2,35 y entre 1,3 y 1,7, la cantidad total de cloroetilenos a recircular, $C_2H_2Cl_2 + C_2HCl_3$, debe representar entonces 0,35 a 0,65 moles por mol de dicloroetano de nueva aportación que entra en el horno. Eventualmente, una parte de estos dicloroetilenos puede ser retirada por consiguiente como producción.

Los cloroetilenos recirculados comprenden esencialmente los dicloroetilenos, pero pueden contener también tricloroetileno en cantidad variable según el cuidado con el que se separe este último del tetracloruro de carbono de lanzadera presente en los productos cuando los reactivos son diluidos con tetracloruro de carbono. Cuando más a fondo sea la separación, más elevada será la proporción C_2HCl_3/C_2Cl_4 ; por esto es porque es preferible que los cloroetilenos recirculados ya no contengan más de 0,1 moles de C_2HCl_3 por mol de dicloroetano de nueva aportación que entra en el horno.

El funcionamiento del horno de lecho fluido no plantea problemas particulares; con un lecho fluido de arena con granulometría media comprendida entre 250 y 300 μ , se ha podido comprobar una buena repartición de las tempe-



raturas y una excelente fluidificación para caudales que corresponden a velocidades de paso de los gases comprendidas entre 15 y 20 cm/segundo.

5 El procedimiento según el invento ofrece igualmente la ventaja de permitir la separación del cloruro de anhídrido por destilación bajo presión de la producción previamente enfrada; se separan a continuación los dicloro-
 etilenos y después CCl_4 , que se recirculan, y finalmente C_2HCl_3 y C_2Cl_4 .

10 Cuando se recircula la totalidad de los dicloro-
 etilenos, es posible separarlos al mismo tiempo que el CCl_4 de lanzadera y recircular la totalidad. Se ha efectuado un ensayo continuo en una instalación esquematizada en la figura aneja, y se ha desarrollado de la siguiente
 15 manera:

Se alimenta bajo presión el horno de lecho fluido 1 con 10 kilomoles de dicloroetano de nueva aportación, comprendiendo una cantidad de lanzadera recirculada N, 5 kilomoles de dicloroetilenos, 35 kilomoles de CCl_4 y 0,8
 20 kilomoles de C_2HCl_3 , y con 22 kilomoles de cloro que proviene respectivamente de los evaporadores 2,3 y 4; en estas condiciones, se observan por consiguiente las proporciones siguientes:

25	$\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	= 2,2
	Cl_2/C_2	= 1,4
	Cloroetilenos recirculados/ $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	= 0,58
	Tricloroetileno recirculado/ $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	= 0,08

30 El horno de lecho fluido es mantenido bajo una

377170



presión de 10 kg/cm² a una temperatura de 400°C. Después de enfriamiento, se introduce la producción en una columna 5 que funciona bajo presión y cuyo hervidor es mantenido a 185°C y cuya parte superior es mantenida a -27°C; se obtienen en 6, 32 kilomoles de cloruro de hidrógeno químicamente puro, que no contiene ni cloro ni compuestos orgánicos; la producción retirada en 7 contiene:

	$C_2H_2Cl_2$:	5	kilomoles
10	C_2HCl_3	:	7,6	kilomoles
	C_2Cl_4	:	1,7	kilomoles
	$C_2H_2Cl_4$:	0,5	kilomole
	C_2HCl_5	:	0,3	kilomole
	C_2Cl_6	:	0,1	kilomole
15	C_4Cl_6	:	0,6	kilomole
	CCl_4	:	35	kilomoles

Se la dirige hacia la columna 8, que proporciona en la parte superior un producto 9 compuesto por $C_2H_2Cl_2$, CCl_4 y C_2HCl_3 que se devuelve al evaporador 3, mientras que la producción de 8 es conducida hacia la columna 10 que proporciona en la parte superior 6,8 kilomoles de C_2HCl_3 y en la parte inferior una mezcla que contiene 1,7 kilomoles de C_2Cl_4 y 1,5 kilomoles de productos pesados.

En estas condiciones, se convierte por consiguiente 85% del dicloroetano en C_2HCl_3 y C_2Cl_4 , estando estos últimos en una proporción molar de 4. Se ha utilizado la totalidad del cloro, y la fracción de cloroetanos residuales, después de separación del hexaclorobutadieno, puede ser recuperada eventualmente para ser sometida a una des-

377170



hidrocloración alcalina y elevar de esta manera la cantidad total de tricloroetileno obtenido por mol de dicloroetano.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia, con fecha 8 de Abril de 1.969, bajo el número 6910840, se acogé a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15 Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1.- Perfeccionamientos en el procedimiento para la preparación de tricloroetileno y de percloroetileno con fuerte proporción de tricloroetileno por pirólisis clorada de 1.2-dicloroetano y recirculación de los dicloroetilenos, en presencia de un diluyente en un horno de lecho fluido de partículas inertes mantenido por encima de 350°C y bajo
25 presión, estando caracterizados dichos perfeccionamientos porque simultáneamente se mantiene la temperatura del horno entre 390 y 450°C, la presión por encima de 8 kg/cm², la proporción molar de cloro/dicloroetano entre 2,15 y
30 2,35, siendo la cantidad total de dicloroetilenos y tricloroetilenos recirculados de 0,35 a 0,65 moles por mol de

30
143.70



dicloroetano de nueva aportación que entra en el horno.

2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque se recircula menos de 0,1 moles de tricloroetileno por mol de dicloroetano de nueva aportación que entra en el horno.

3.- Perfeccionamientos en el procedimiento para la preparación de tricloroetileno y de percloroetileno con fuerte proporción de tricloroetileno.

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.

La presente Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

5 MAR 1970

Madrid,

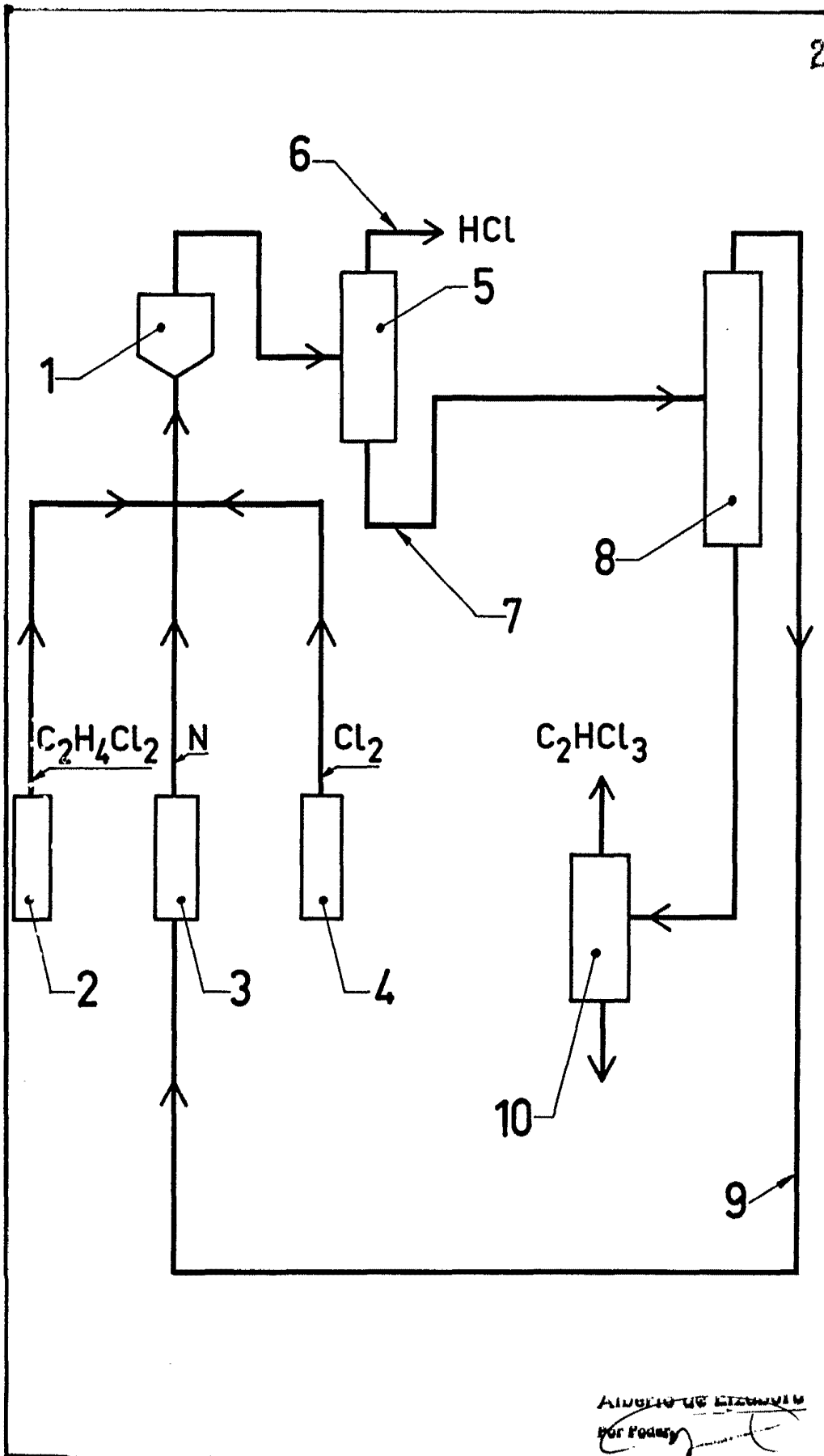
P.A.

Alberto de Alencar
Por Poder

377170

1.3.70

A.A.B.



ALBERTO DE LIZARDI
Per Fogery