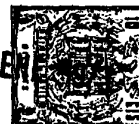


PATENTE DE INVENCION

ICI CASE MD.24523 - SPAIN.

20



409241

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CLORURO DE VINILIDENO

Int. Cl.²:

C07C

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank,
Londres, S.W.1., Inglaterra.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la producción de cloruro de vinilideno.

El 1,1,2-tricloroetano puede deshidroclorarse ca lentando dicho tricloroetano, en fase vapor, a temperaturas elevadas, del orden de 425 a 500°C, para dar una mezcla de

5.



5. 1,1-dicloroetileno (cloruro de vinilideno) y 1,2-dicloroetileno (isómeros cis y trans) junto con cloruro de hidrógeno. Dicho procedimiento tiene una ventaja con respecto al proceso en fase líquida el cual utiliza compuestos básicos acuosos de hidroclo-
5. rantes tales como leche de cal, puesto que en el último proceso el cloro se pierde a partir de los materiales orgánicos iniciales en forma de cloruro metálico. En contrapartida, en el proceso en fase vapor el cloruro de hidrógeno subproducto es disponible para diversos usos.

10. Sin embargo, hasta el presente no se ha utilizado ninguna materia importante para la realización del proceso en fase vapor, teniendo este último proceso la desventaja preponderante de que se ha encontrado el 1,1-dicloroetileno deseable en el producto de dicloroetileno mezclado en una proporción no superior (y normalmente mucho menor) al 50 % en
15. peso de los dicloroetilenos totales formados. Los componentes de 1,2-dicloroetileno del producto mezclado no son de un gran significado comercial. De este modo, la selectividad del proceso en fase vapor para dar cloruro de vinilideno, ha sido de
20. cididamente baja y a pesar de que existe un cierto incentivo para incrementar la selectividad, éste ha venido precedido hasta el presente con una falta singular de éxito.

25. Constituye un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para la deshidrocloración en fase vapor de 1,1,2-tricloroetano, el cual proporciona unas proporciones mejoradas de cloruro de vinilideno en el producto.

30. De acuerdo con la presente invención, se proporciona por lo tanto un procedimiento para la producción de cloruro de vinilideno, que comprende tratar 1,1,2-tricloroetano, en fase vapor, en presencia de un haluro metálico catalítico que com-

459241



prende como mínimo un haluro de potasio o cesio o rubidio.

En el presente procedimiento, puede emplearse un solo haluro o mezcla de haluros de uno de dichos metales, pero pueden emplearse, si se desea, haluros de dos o más de dichos metales.

5. Igualmente, pueden emplearse, si se desea, compuestos de dichos metales que formen un haluro bajo las condiciones de reacción, por ejemplo, un carbonato o un hidróxido. El haluro preferido es un cloruro. Se prefiere también el empleo de aquellos materiales catalíticos que contienen un haluro de cesio; el cloruro de cesio es especialmente apropiado.

10.

Es preferible el empleo de temperaturas de reacción no superiores a 350°C, si bien pueden emplearse, si se desea, temperaturas más elevadas. Más preferiblemente, la temperatura es inferior a 300°C. Es deseable una temperatura de reacción de como mínimo 100°C, ya que la velocidad de reacción es inconvenientemente lenta, generalmente, por debajo de esta temperatura. Las temperaturas más adecuadas se encuentran dentro de la gama de 125 a 275°C, por ejemplo, las temperaturas del orden de 150 a 275°C.

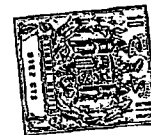
15.

20. El 1,1,2-dicloroetano empleado como alimentación para el presente procedimiento, puede emplearse solo o asociado con otros hidrocarburos clorados, pero se obtienen resultados sobresalientemente buenos cuando el 1,1,2-tricloroetano constituye la única alimentación de reactante orgánico. Si se desea, la alimentación puede diluirse con un gas o vapor diluyente inerte.

25.

Los citados haluros metálicos pueden estar soportados o sin soportar. Los soportes pueden ser inertes a la reacción de deshidrocloración o pueden tener por sí mismos una pequeña actividad catalítica. Ejemplos de este último tipo de so

30.



portes, incluyen la sílice y alúmina, si bien se prefiere la sílice.

5. Pueden utilizarse una amplia gama de proporciones en peso de dichos haluros metálicos con referencia a soporte más haluro. Por ejemplo, pueden obtenerse buenos resultados cuando se utilizan de 2,5 a 12,5 partes en peso del haluro metálico por 100 partes del peso combinado de soporte y haluro.

Pueden emplearse lechos fijos o fluidificados de los materiales catalíticos.

10. Constituye una característica sorprendente del presente procedimiento el que mediante el empleo de dichos haluros metálicos y particularmente cuando se utilizan en combinación con las bajas temperaturas de reacción indicadas anteriormente, se obtienen elevadas selectividades a cloruro de vinilideno en el producto orgánico clorado, normalmente selectividades que son superiores considerablemente al 75 % en peso.

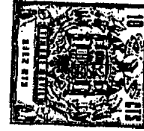
15. Los siguientes ejemplos ilustran, pero no limitan, la invención. Los porcentajes indicados se expresan en peso.

EJEMPLO 1

20. Se prepara un catalizador impregnando un soporte de sílice conocido como "Porasil" (Marca Registrada) con una solución acuosa de cloruro potásico, seguido por un secado del catalizador soportado a 120°C. El catalizador seco contiene 10 % de cloruro potásico y el área superficial del catalizador soportado es de 55 m²/g.

25. En el interior de un horno en bloque se coloca un tubo horizontal de sílice que contiene una muestra del catalizador, pudiéndose controlar la temperatura en la gama de 150 a 350°C. A través de la zona catalítica, se hace pasar una corriente de gas helio (velocidad de flujo 30 ml/minuto) en la

30.



cual se han inyectado pequeñas cantidades de 1,1,2-tricloroetano vaporizado. El efluente gaseoso del lecho catalítico fijo se hace pasar directamente al interior de un cromatógrafo analítico. A las temperaturas de reacción mostradas, el producto de reacción orgánico contenía:

5.

	<u>150°C</u>	<u>250°C</u>
Cloruro de vinilideno	77 %	84 %
1,2-dicloroetileno (trans)	12 %	10 %
1,2-dicloroetileno (cis)	10 %	5 %
10. Cloruro de vinilo	1 %	1 %

Por encima de la gama de temperatura de 200 a 300°C, la cantidad de cloruro de vinilideno ascendió a más del 80 % del producto. A 350°C se obtuvo una conversión del 100 % del tricloroetano a un producto similar al obtenido a 150°C.

15.

EJEMPLO 2

Mediante el procedimiento del Ejemplo 1, se prepara un catalizador soportado que contiene 10 % de fluoruro de potasio. Se llevan a cabo experimentos de forma análoga a la descrita en el Ejemplo 1. A temperaturas de reacción de 100 y 150°C, el producto orgánico contenía:

20.

Cloruro de vinilideno	85 %
1,2-dicloroetileno (trans)	11 %
1,2-dicloroetileno (cis)	3 %
Monocloroacetileno	1 %

25.

EJEMPLO 3

Mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se prepara un catalizador soportado que contiene 10 % de fluoruro de cesio. Se llevan a cabo experimentos en la forma descrita en el Ejemplo 1. A temperaturas de reacción de 150 y

30.

200°C, el producto orgánico contenía:



Cloruro de vinilideno	90 %
1,2-dicloroetileno (trans)	7 %
1,2-dicloroetileno (cis)	3 %

EJEMPLO 4

5. Mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se prepara un catalizador soportado que contiene 10 % de cloruro de cesio. Se llevan a cabo experimentos de forma similar a la descrita en el Ejemplo 1. A temperaturas de reacción de 150 y 250°C, el producto orgánico contenía:

10.	<u>150°C</u>	<u>250°C</u>
Cloruro de vinilideno	89 %	85 %
1,2-dicloroetileno (trans)	8 %	7 %
1,2-dicloroetileno (cis)	3 %	6 %
Cloruro de vinilo	-	1 %

15. A 250°C, la conversión de 1,1,2-tricloroetano, fué del 99 %.

EJEMPLO 5

20. Mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se prepara un catalizador soportado que contiene 10 % de cloruro de cesio. En el interior de un horno en bloque, se coloca un tubo vertical de sílice que contiene una muestra del catalizador, siendo controlada la temperatura a 250°C aproximadamente. A través del tubo, se hicieron pasar, ascendentemente, 30 ml/minuto de nitrógeno que contenía vapor de 1,1,2-tricloro-
25. etano. El producto de reacción orgánico fué analizado al igual que en el Ejemplo 1, y resultó contener 86,5 % de cloruro de vinilideno, 8 % de 1,2-tricloroetileno (trans), 5,5 % de 1,2-dicloroetileno (cis). El experimento se continuó durante un periodo de 100 horas. El análisis demostró que la composición
30. del producto era practicamente la misma durante todo el experi-

mento. Después de dicho período, la actividad del catalizador era todavía constante y se dió por terminado el experimento.

EJEMPLO 6

5. Mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se prepara un catalizador soportado que contiene 10 % de cloruro de rubidio. El área superficial del catalizador soportado era de 300 m²/g. Los experimentos se llevaron a cabo de forma idéntica a la descrita en el Ejemplo 1. A las temperaturas de reacción de 150 y 250°C, el producto orgánico contenía:

10.	<u>150°C</u>	<u>250°C</u>
Cloruro de vinilideno	86 %	85 %
1,2-dicloroetileno (trans)	9 %	7 %
1,2-dicloroetileno (cis)	5 %	6 %
Cloruro de vinilo	-	1 %

15. EJEMPLO 7

El catalizador empleado en este experimento consistía en cloruro de cesio sin soportar. Se llevó a cabo un experimento en la forma descrita en el Ejemplo 1. A la temperatura de reacción de 250°C, el producto orgánico contenía:

20.	Cloruro de vinilideno	90 %
	1,2-dicloroetileno (trans)	6 %
	1,2-dicloroetileno (cis)	4 %

EJEMPLO 8

25. Mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se preparó un catalizador soportado que contenía un total de 10 % de una mezcla de cloruros de cesio y potasio (60 moles % CsCl; 40 moles % KCl). Se llevó a cabo un experimento en la forma descrita en el Ejemplo 1. A 200°C, el producto orgánico contenía:

30.	Cloruro de vinilideno	92 %
-----	-----------------------	------



1,2-dicloroetileno (trans)	6 %
1,2-dicloroetileno (cis)	2 %

EJEMPLO 9

5. Se preparó un catalizador impregnando un soporte de alúmina (fabricado por Pechiney Produit Chimiques-St-Gobain, Francia y que tiene el No. codificado SCS 130) con una solución acuosa de cloruro de cesio, seguido por un secado del catalizador soportado a 120°C. El catalizador seco contenía 10 % de cloruro de cesio. Se llevó a cabo un experimento en la forma descrita en el Ejemplo 1, pero a 200°C. El producto orgánico tenía la siguiente composición aproximada:

Cloruro de vinilideno	85 %
1,2-dicloroetileno (trans)	11 %
1,2-dicloroetileno (cis)	4 %

15.

EJEMPLO 10

- Mediante un procedimiento similar al descrito en el Ejemplo 1, se preparó un catalizador soportado que contenía 5 % de cloruro de cesio. En la forma descrita en el Ejemplo 5, se llevaron a cabo experimentos. A temperaturas de reacción de 250 y 300°C, el producto orgánico contenía:

	<u>250°C</u>	<u>300°C</u>
Cloruro de vinilideno	89 %	86 %
1,2-dicloroetileno (trans)	6 %	8 %
1,2-dicloroetileno (cis)	5 %	6 %

25.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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

30.



- corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el nº 56.007/71 de 2 de diciembre de 1971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CLORURO DE VINILIDENO; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1.- Procedimiento para la obtención de cloruro de vinilideno, caracterizado porque comprende tratar 1,1,2-tri-cloroetano, en fase vapor, en presencia de un haluro metálico catalítico que comprende como mínimo un haluro de potasio o cesio o rubidio.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el haluro metálico es un haluro de cesio.
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el haluro metálico es un cloruro metálico.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el haluro de cesio es un cloruro de cesio.
20. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se realiza a una temperatura del orden de 100 a 350°C.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque se realiza a una temperatura del orden de 125 a 275°C.
25. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se realiza a una temperatura del orden de 150 a 275°C.
30. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador se encuentra sin soportar.

409241



20 ENE 1973

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el catalizador se encuentra sobre un soporte.

5. 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el catalizador está soportado sobre sílice.

11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, 9 ó 10, caracterizado porque la proporción en peso de haluro metálico es del orden de 2,5 a 12,5 partes en peso por 100 partes del peso combinado de soporte y haluro.

10. 12.- Procedimiento para la obtención de cloruro de vinilideno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid,

20 ENE. 1973

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MONER
p. p. Firmado: L. Goeta Fernández