



419738

P.- 55.611
P/2289A.62

Int. Cl.:	C07B C

MEMORIA DESCRIPTIVA

F.E. 4-9-75

419738

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de THE LUMMUS COMPANY

entidad norteamericana

con domicilio en 1515 Broad Street, Bloomfield, Nueva Jersey 07003, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR METANOS CLORADOS"
(Clase Internacional C07c)

4.10.73

**POOR
QUALITY**

419738

"OXICLORACION DE METANO"



Compendio de la Exposición

El metano se oxiclora para formar metanos clorados mediante contacto del mismo con cloruro de hidrógeno y/o cloro y una mezcla fundida de cloruro cúprico, cloruro cuproso y oxiclорuro de cobre. La selectividad para los metanos clorados se aumenta y la producción de tetracloruro de carbono se disminuye controlando los parámetros del procedimiento tales como temperatura y conversión de metano por pasada.

Esta invención se relaciona con la cloración y, más particularmente con un procedimiento nuevo y mejorado para producir metanos clorados.



Los procedimientos comerciales para producir metanos clorados por lo general involucran la cloración directa del metano. Hay también disponible en el ramo un procedimiento para oxiclorar metano en metanos clorados, pero dicha reacción de oxiclорación por lo general tiene una baja selectividad de metano como resultado de una alta producción de óxidos de carbono y/o dímeros. Además, la oxiclорación de metano por lo general está acompañada por la producción de subproductos indeseados de metano clorado como resultado de la producción inherente de todos los cuatro derivados de metano clorado. De esta manera por ejemplo, el tetracloruro de carbono, como resultado de las condiciones del mercado en muchos casos, no es un producto deseable.

Consecuentemente, hay necesidad en el ramo de un procedimiento para oxiclorar metanos de una manera que lleve al máximo la selectividad del metano en metanos clorados (reduzca al mínimo la producción de óxidos de carbono y dímeros) y que reduzca al mínimo la producción de tetracloruro de carbono.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento nuevo y mejorado para producir metanos clorados.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento nuevo y mejorado para oxiclorar metano a fin de producir metanos clorados. Un objeto adicional de la presente invención es oxiclorar metano, mientras que se reduce al mínimo la producción de óxidos de carbono y dímeros.

Todavía otro objeto de la presente invención es propor-



cionar un procedimiento para oxiclorar metano, mientras que se reduce al mínimo la producción de tetracloruro de carbono.

Estos y otros objetos de la presente invención se harán más evidentes al leer la siguiente descripción de la presente invención con referencia a los dibujos, en los cuales:

La FIGURA 1, es un diagrama de flujo esquemático simplificado de una modalidad de la presente invención; y

La FIGURA 2 es un diagrama de flujo esquemático simplificado de una modalidad para recuperar un producto de metano clorado.

Los objetos de la presente invención se logran extensamente en un aspecto, poniendo en contacto el metano y el cloro y/o el cloruro de hidrógeno con una mezcla fundida que contiene cloruro cúprico, cloruro cuproso y oxicloruro de cobre para producir metanos clorados. De esta manera, el metano no se pone directamente en contacto con el oxígeno molecular, tal como en los procedimientos del ramo anterior, reduciendo de esta manera la cantidad de óxidos de carbono producidos a partir del metano.

Los cloruros de cobre, por lo general se mantienen en forma fundida, mediante el uso de un aditivo depresivo de la temperatura de fusión de sal de metal que es no volátil y resistente a la acción del oxígeno a las condiciones del procedimiento, tal como cloruro de un metal univalente, es decir, un metal que solamente tiene un estado de valencia positivo. Los cloruros de metal univalente, de preferencia son cloruros de metal alcalino



tales como cloruro de potasio y de litio en particular, pero debe quedar comprendido que pueden también emplearse otros cloruros de metal y mezclas de los mismos, tales como cloruros de metal pesado, es decir, más pesado que el cobre, de los Grupos I, II, III y IV de la Tabla Periódica, v.gr., cloruro de zinc, plata y talio. El aditivo depresivo de la temperatura de fusión de cloruro de metal, se añade en una cantidad suficiente para mantener la mezcla de sal como una fusión a las temperaturas de la reacción y por lo general se añade en una cantidad suficiente para ajustar la temperatura de fusión de la mezcla de sal fundida hasta una temperatura menor de aproximadamente 316° C. En el caso de una mezcla de sal de cloruros de cobre y cloruro de potasio, la composición de la fusión varía entre aproximadamente 20 por ciento y aproximadamente 40 por ciento, de preferencia aproximadamente 30 por ciento en peso de cloruro de potasio estando constituido el resto de cloruros de cobre. Debe quedar comprendido, sin embargo, que en algunos casos la fusión del catalizador puede tener una temperatura de fusión mayor de 316° C., siempre y cuando el catalizador permanezca en la forma de la fusión a través de los pasos de tratamiento. Debe además quedar comprendido que la fusión puede contener otros activadores de reacción.

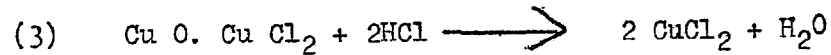
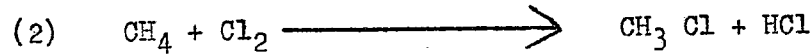
La secuencia de reacción para producir metanos clorados, utilizando el cloruro de metilo, como un ejemplo representativo, se cree que puede representarse mediante las siguientes

419738



- 5 -

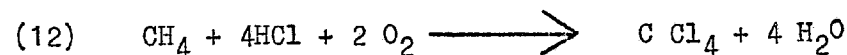
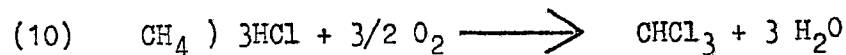
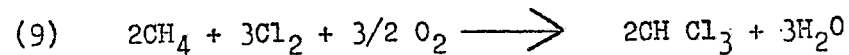
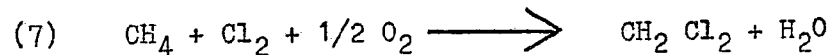
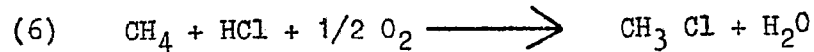
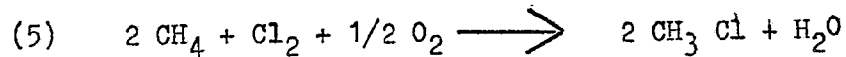
ecuaciones:



El oxiclорuro de cobre se proporciona poniendo en contacto la mezcla fundida en una zona de reacción separada con oxígeno molecular, estando la reacción representada mediante la siguiente ecuación:



Las reacciones totales para producir los metanos clorados, se representan mediante las siguientes ecuaciones:





Los objetos de la presente invención se logra, en otro aspecto, controlando los distintos parámetros del tratamiento para reducir adicionalmente la cantidad de óxidos de carbono que se producen a partir del metano, y para reducir también la producción de tetracloruro de carbono y dímeros (productos clorados de C_2 y superiores). De esta manera, se puede aumentar la selectividad de metano en productos clorados por pasada, mientras que también se reduce al mínimo la producción de tetracloruro de carbono. Debe quedar comprendido que la selectividad de metano en metanos clorados por pasada es representativa de aquella porción del metano total convertido que se convierte en metanos clorados, representando el resto del metano convertido una pérdida de metano, por lo general en la forma de óxido de carbono (dióxido de carbono y/o monóxido de carbono) y dímeros.

Más particularmente, de conformidad con la presente invención, el metano puede oxiclorsarse en metanos clorados a una selectividad de metano de por lo menos aproximadamente 75 por ciento molar, mientras que la producción de tetracloruro de carbono se mantiene en el producto de metano clorado neto hasta un valor no mayor de aproximadamente 17 por ciento en peso. La selectividad de metano en productos de metano clorado y la reducción al mínimo de la producción de tetracloruro de carbono, se obtienen controlando la temperatura de reacción de oxiclorsación de aproximadamente $371^{\circ} C.$, a aproximadamente $460^{\circ} C.$, de preferencia a una temperatura de aproximadamente $427^{\circ} C.$, a

419738



aproximadamente 454° C., y limitando la conversión total de metano (alimentación nueva y recirculación) por pasada hasta una conversión no mayor del 30 por ciento y hasta una conversión no mayor del 15 por ciento, cuando se utiliza cloruro de hidrógeno como el único agente de cloración.

La cantidad de tetracloruro de carbono que se produce se determina mediante el agente de cloración y la conversión de metano con el uso de cloro en vez de cloruro de hidrógeno, reduciendo la producción de tetracloruro de carbono; y la reducción de la conversión total de metano por pasada reduciendo la producción de tetracloruro de carbono.

Se ha encontrado que el uso de cloruro de hidrógeno, como el único agente de cloración, tiende a producir mayor cantidad de tetracloruro de carbono y consecuentemente, la conversión de metano debe limitarse en el caso en donde se utiliza el cloruro de hidrógeno como el único agente de cloración a fin de mantener la producción de tetracloruro de carbono a menos del 17 por ciento. Consecuentemente, si se utiliza cloro como el agente de cloración, la conversión de metano se limita a menos de 30 por ciento; si se utiliza cloruro de hidrógeno como el único agente de cloración, la conversión de metanol se limita a menos del 15 por ciento; y si se utiliza una mezcla de cloruro de hidrógeno y cloro como el agente de cloración, la conversión de metano debe limitarse a valores intermedios, dependiendo de las proporciones relativas de los dos agentes de cloración en

419738

18 00



mezcla.

En la oxiclорación de metano, el efluente de reacción del reactor de oxiclорación incluye los cuatro derivados de metano clorado; cloruro de metilo, cloruro de metileno, cloroformo y tetracloruro de carbono. El metano clorado neto es el producto de metano clorado que no se hace recircular hacia el reactor de cloración y este producto de metano clorado neto puede consistir de uno o más de los derivados del metano clorado. Debe quedar comprendido que en la producción de un producto de metano clorado neto, que incluye más de un derivado de metano clorado: v.gr., un producto neto que consiste de cloruro de metileno, cloroformo y tetracloruro de carbono, una porción del cloruro de metileno presente en el efluente de reacción puede recuperarse como un producto de metano clorado neto y otra porción puede hacerse recircular hacia el reactor de oxiclорación. A medida que aumenta la relación de cloroformo a cloruro de metileno en el producto neto, aumenta también la relación de la recirculación de cloruro de metileno a la alimentación de metano nuevo.

La relación del producto de metano clorado deseado a tetracloruro de carbono en el producto de metano clorado neto, se ha encontrado que puede determinarse mediante la conversión de metano con una disminución en la conversión total de metano por pasada, aumentando la relación del producto de metano clorado deseado, o tetracloruro de carbono en el producto neto.

419738' 18



- 9 -

Como asunto práctico, desde un punto de vista económico, se recomienda el valor más bajo de la conversión de metano, ya que una menor conversión aumenta los costos de producción como resultado de la mayor recirculación. Por lo general, la conversión del metano no se reduce a un valor menor de aproximadamente 10 por ciento.

Por ejemplo, en la producción de cloroformo como el producto de metano clorado deseado, el tetracloruro de carbono también se produce generalmente como el producto neto y la relación de cloroformo a tetracloruro de carbono en el producto neto puede aumentarse disminuyendo la conversión de metano total por pasada. Por lo tanto, si se desea, la cantidad de tetracloruro de carbono del producto neto puede disminuirse correspondientemente, disminuyendo la conversión de metano total por pasada; v.gr., el usar cloro como el agente de cloración, una disminución en la conversión total de metano por pasada de aproximadamente 30 por ciento a aproximadamente 18 por ciento, dará por resultado una disminución correspondiente de tetracloruro de carbono en el producto neto de aproximadamente 16 por ciento en peso hasta aproximadamente 10 por ciento en peso. De manera semejante, en el caso en donde el cloruro de metileno y el cloroformo constituyen el producto de metano clorado neto deseado, la relación del producto deseado combinado al tetracloruro de carbono, puede aumentarse, disminuyendo la conversión del metano. Debe quedar comprendido, sin embargo, que la can-

419738



- 10 -

tividad de tetracloruro de carbono que se produce a una conversión de metano específica, es diferente para el caso en donde tanto el cloroformo como el cloruro de metileno constituyen el producto de metano clorado deseado, que para el caso cuando el cloroformo solamente es el producto de metano clorado deseado con la producción de tetracloruro de carbono, a la conversión de metano específica, siendo menor en el caso cuando el cloroformo y el cloruro de metileno constituyen el producto de metano clorado deseado. Debe quedar también comprendido que, a medida que se disminuye la conversión de metano para aumentar la relación de metanos clorados deseados combinados (cloruro de metileno y cloroformo) con respecto al tetracloruro de carbono en el producto de metano clorado neto, la relación de cloruro de metileno a cloroformo en el producto de metano clorado neto, se aumenta también. De esta manera por ejemplo se ha limitado la producción del tetracloruro de carbono, hasta una cantidad tan pequeña así como del 5 por ciento en peso.

La temperatura de reacción así como la conversión del metano tiene influencia en la selectividad del metano con respecto a metanos clorados. De conformidad con la presente invención, utilizando una mezcla fundida especificada para la oxiclорación, limitando la temperatura de reacción de oxiclорación (de 371° C., a 460° C., de preferencia de 427° C., a 454° C.); y limitando la conversión de metano para de esta manera limitar la producción neta de tetracloruro de carbono (el contenido de tetra-



1973

cloruro de carbono en el producto neto es no mayor de aproximadamente 17 por ciento en peso), se puede lograr una selectividad de metano por pasada con respecto a los metanos clorados de por lo menos aproximadamente 75 por ciento molar. De conformidad con la presente invención, la selectividad del metano con respecto a los metanos clorados por pasada, tan elevado así como del 90 por ciento molar, puede lograrse y en general, las selectividades quedan dentro del orden de aproximadamente 75 por ciento molar a aproximadamente 90 por ciento molar. La temperatura se ha encontrado que tiene una influencia particularmente importante en la selectividad del metano, un aumento en la temperatura hasta más de 470° C.; dando por resultado una disminución desproporcionada en la selectividad del metano. Por lo tanto, llevando a cabo el procedimiento de conformidad con la presente invención, el metano puede oxiclорarse en metanos clorados, las selectividades de metano por pasada, de por lo menos aproximadamente 75 por ciento molar, mientras que se limita el producto de tetracloruro de carbono neto en no más del 17 por ciento en peso y dicho resultado puede lograrse sin hacer recircular el tetracloruro de carbono.

Aún cuando el procedimiento de la presente invención puede emplearse para producir cloruro de metilo, cloruro de metileno y cloroformo como los productos de metano clorados netos desecados, la presente invención es particularmente aplicable a la producción ya sea de cloroformo o una mezcla de cloroformo y



cloruro de metileno como el producto de metano clorado neto deseado.

La reacción de oxiclорación se efectúa, tal y como se describe en lo que antecede, a una temperatura de aproximadamente 371° C., a aproximadamente 460° C., de preferencia a una temperatura de aproximadamente 427° C., a aproximadamente 454° C. teniendo la temperatura una influencia importante en la selectividad del metano por pasada. La presión y el tiempo de permanencia para la reacción de oxiclорación puede variar a través de una amplia escala y por lo general, la presión es de aproximadamente 1 atmósfera a aproximadamente 10 atmósferas y el tiempo de permanencia es de aproximadamente 1 segundo, hasta aproximadamente 60 segundos.

La relación de cloro y/o cloruro de hidrógeno con respecto al metano total (alimentación nueva y recirculación) presentes en la zona de reacción de oxiclорación, determina la conversión del metano. Consecuentemente, basándose en el metano total presente y la recirculación del metano clorado, la cantidad de cloro y/o cloruro de hidrógeno que debe añadirse a la zona de reacción de oxiclорación para proporcionar la conversión por pasada deseada, puede determinarse fácilmente por aquellas personas expertas en el ramo.

La mezcla fundida que se introduce en la zona de reacción de oxiclорación por lo general contiene de aproximadamente 20 por ciento a aproximadamente 55 por ciento en peso de cloruro



cúprico y de aproximadamente 0.5 por ciento en peso hasta la solubilidad del oxiclорuro en la fusión, que por lo general es es aproximadamente 4 por ciento en peso. El oxiclорuro por lo general está presente en una cantidad de aproximadamente 2 por ciento a aproximadamente 3 por ciento en peso. El oxiclорuro proporciona los requisitos de oxígeno para el procedimiento y, consecuentemente, debe haber presente una cantidad suficiente de oxiclорuro en la fusión para llenar dichos requisitos. Debe quedar comprendido sin embargo, que ajustando los regímenes de recirculación de la sal, pueden cambiarse las cantidades de los distintos componentes de la fusión, mientras que todavía se proporcionan los requisitos del procedimiento.

El oxiclорuro se genera poniendo en contacto la mezcla fundida en una zona de reacción separada con oxígeno molecular, y se usa por lo general aire para proporcionar el oxígeno molecular a una temperatura de aproximadamente 371° C., a aproximadamente 509° C., y de preferencia a temperatura de aproximadamente 427° C., a aproximadamente 482° C. La presión por lo general es de aproximadamente una atmósfera hasta aproximadamente 10 atmósferas y el tiempo de permanencia es de aproximadamente 1 a aproximadamente 60 segundos. Quedará comprendido, sin embargo, que pueden utilizarse períodos de tiempos de permanencia más cortos o más prolongados.

La invención se describirá adicionalmente con referencia a una modalidad de la misma que se ilustra en el dibujo



que se acompaña. Se comprenderá, sin embargo que el alcance de la invención no se limita mediante la misma. Se comprenderá además que las sales de cloruro de cobre fundidas son altamente corrosivas y consecuentemente, el equipo de tratamiento debe protegerse apropiadamente, v.gr., los reactores pueden revestirse con un material de cerámica. De manera semejante, si las bombas se utilizan para transportar las sales fundidas, deben también protegerse. Las sales fundidas, sin embargo, de preferencia se trasladan entre los reactores mediante el uso de elevación por bombeo con gas, tal y como se conoce ya en el ramo.

Haciendo referencia a la FIGURA 1, una sal de cloruro fundido, tal como una mezcla de cloruro de potasio, cloruro cuproso y cloruro cúprico en la línea 10 se introduce hacia la parte superior de la porción de reacción de un recipiente de oxidación 11 que se mantiene, tal y como se ha descrito en lo que antecede, a las temperaturas y presiones apropiadas para oxidar la sal fundida. Un gas comprimido que contiene oxígeno tal como aire en la línea 12, se introduce hacia el fondo del recipiente 11 y se hace pasar en contacto de contracorriente con la sal fundida descendente, dando por resultado la oxidación de la sal para producir oxiclорuro de cobre con la evolución simultánea de calor.

Un gas efluente que consiste esencialmente del nitrógeno introducido con el aire, se levanta hasta la parte superior del recipiente 11, en donde el gas efluente se combina con el gas



que efectúa la elevación por bombeo, tal y como se describirá a continuación, el cual se introduce a través de la línea 13.

El gas efluente se pone en contacto directamente en la parte superior del recipiente 11 con una rociadura de líquido de enfriamiento rápido, v.gr., HCl acuoso, que se introduce a través de la línea 14 para enfriar el gas efluente y de esta manera eliminar cualesquiera de las sales vaporizadas o retenidas, desde el mismo. El gas efluente que contiene ahora el líquido de enfriamiento vaporizado, se retira del recipiente 11 a través de la línea 15 y se introduce en contacto directo con la torre de enfriamiento rápido 16 de un tipo ya conocido en el ramo, en donde el gas efluente se enfría mediante contacto directo con un líquido de enfriamiento apropiado, en particular, cloruro de hidrógeno acuoso que se introduce a través de la línea 17 para de esta manera remover el líquido de enfriamiento vaporizado desde el gas efluente.

El líquido de enfriamiento rápido se retira desde el fondo de la torre 16, a través de la línea 18 y una primera porción se hace pasar a través de la línea 14 para el enfriamiento rápido del gas efluente en el recipiente 11. Una segunda porción de líquido de enfriamiento rápido se hace pasar a través de la línea 19 y contiene un enfriador 21 para introducirse en la torre de enfriamiento rápido 16 a través de la línea 17.

Un gas efluente que consiste esencialmente de nitrógeno, se retira de la torre de enfriamiento rápido 16 a través de



la línea 22 y una porción del mismo que se purga a través de la línea 23. La porción restante del gas efluente del nitrógeno se comprime en el compresor 24 y la temperatura del mismo se regula en el intercambiador térmico 63; antes de pasar a través de las líneas 25 y 26 para utilizarse como el gas de levantamiento por bombeo para transportar la sal fundida, tal y como se describirá a continuación.

La sal fundida, que contiene ahora oxocloruro de cobre, se retira desde el fondo del recipiente 11, a través de la línea 31 y se levanta mediante el gas de elevación por bombeo en la línea 25 hacia el recipiente de separación 32, colocado adyacente a la parte superior de la porción de reacción de un recipiente de reacción 33. En el separador 32, la sal fundida se separa del gas de elevación por bombeo, con el gas de elevación por bombeo separado o retirándose a través de la línea 35; y combinándose con el gas de elevación por bombeo desde el reactor de oxidación para introducirse en la porción de enfriamiento rápido del recipiente 11 a través de la línea 13.

El metano de alimentación nuevo en la línea 44, el cloro de alimentación nuevo y/o el cloruro de hidrógeno en la línea 43 y el metano de recirculación y el metano clorado en la línea 45, se introducen hacia el fondo del recipiente de reacción 33, y se ponen en contacto en el mismo mediante la sal fundida descendente para efectuar la cloración del metano en el producto de metano clorado deseado. Las condiciones de tratamiento en



el recipiente de reacción 33, se controlan, tal y como se ha descrito en lo que antecede para limitar la formación de óxidos de carbono y tetracloruro de carbono.

Un efluente de reacción que incluye metanos clorados (el efluente de reacción incluye cloruro de metilo, cloruro de metileno, cloroformo y tetracloruro de carbono, independientemente del producto de metano clorado neto deseado) el metano no convertido, el vapor de agua, cierta cantidad de cloruro de hidrógeno (que corresponde generalmente a las cantidades de equilibrio del cloruro de hidrógeno) y óxidos de carbono, se pone directamente en contacto con un líquido de enfriamiento rápido, tal como cloroetanos más pesados que se introducen a través de la línea 53, para enfriar el gas efluente y de esta manera eliminar las sales evaporadas y retenidas desde este gas.

El gas efluente, que ahora contiene líquido de enfriamiento vaporizado, se retira del recipiente 33 a través de la línea 54 y se introduce en la sección de separación y recuperación que se designa generalmente como 101. En la sección de separación y de recuperación 101, el producto de metano clorado neto se recupera y se retira a través de la línea 102 y el metano sin reaccionar y los metanos clorados que no sean el producto de metano clorado deseado se recuperan y se hacen recircular hacia el reactor 33, a través de la línea 45. La separación y recuperación puede efectuarse en cualesquiera de varias maneras conocidas en el ramo, con el programa de recuperación

419738 18



especifico dependiendo del metano clorado que se recupera como producto.

Se retira una sal fundida del fondo del reactor 33 a través de la línea 61 y se eleva mediante el gas de elevación por bombeo en la línea 26 hacia un recipiente de separación 62 colocado adyacente a la parte superior del reactor 11. En el separador 62, la sal fundida se separa del gas de elevación por bombeo y se introduce a través de la línea 10 dentro del recipiente 11. El gas elevador se retira del separador 62 a través de la línea 64 y se combina con el gas elevador en la línea 35, para introducirse hacia la parte superior de la sección de enfriamiento rápido del recipiente 11 a través de la línea 13.

Se hace ahora referencia a la FIGURA 2 de los dibujos que ilustra una modalidad representativa para la recuperación del producto de metano clorado neto, de cloruro de metileno, cloroformo y tetracloruro de carbono. En esta modalidad, el producto neto incluye una cantidad de cloroformo que requiere la recirculación de cierta cantidad del cloruro de metileno, pero debe quedar comprendido que, en algunos casos, el cloruro de metileno, el cloroformo y el tetracloruro de carbono pueden producirse como un producto neto, sin recirculación del cloruro de metileno.

Haciendo ahora referencia a la FIGURA 2, el efluente de reacción en la línea 54 se enfría en el condensador 110,

419738

78



- 19 -

principalmente para condensar una porción del agua desde el mismo (el agua condensada contendría también cloruro de hidrógeno si está presente), resultando el enfriamiento anteriormente citado en la condensación de hidrocarburos clorados, incluyendo los hidrocarburos clorados utilizados como el líquido de enfriamiento rápido. El agua condensada y los hidrocarburos clorados se separan en un separador 111, retirándose una fase de agua a través de la línea 112 y retirándose una fase de hidrocarburo clorado a través de la línea 113. Una porción de los hidrocloruros clorados en la línea 113, se hace recircular a través de la línea 53 como líquido de enfriamiento rápido para el reactor 33. Alternativamente, todos los hidrocarburos clorados, si se requiere, pueden hacerse recircular como el líquido de enfriamiento rápido. La fase de agua en la línea 112, se depura del hidrocloruro clorado retenido y disuelto en una columna de depuración (no ilustrada), y los hidrocarburos clorados recuperados (desde la columna de depuración) en la línea 112a se combinan con los hidrocarburos clorados en la línea 113. Dependiendo de la cantidad del cloruro de hidrógeno presente en el agua, el agua puede también tratarse para recuperar el cloruro de hidrógeno o una solución concentrada de cloruro de hidrógeno.

La porción restante del efluente gaseoso en la línea 114, se hace pasar opcionalmente a través de una zona de depuración alcalina de un tipo ya conocido en el ramo que se indica esquemáticamente como 115, para remover cualquier cloruro de hi-



drógeno restante de la misma.

El efluente gaseoso desde la zona de depuración alcalina 115, que si se usa en la línea 116, se hace pasar por lo general a través de una zona de separación y enfriamiento adicional que se indica esquemáticamente como 117 para condensar agua adicional e hidrocarburos clorados de la misma; una zona de separación de gas de ácido 118 de un tipo conocido en el ramo para remover el dióxido de carbono y un secador 119, y se introduce hacia la columna de destilación fraccionada 121. Los hidrocarburos clorados en la línea 113, y los hidrocarburos clorados separados en la zona 117 se combinan y se secan en el secador 120, para introducirse en la columna 121. Alternativamente, si se requiere una porción de los hidrocarburos clorados recuperados en la zona 117, puede hacerse recircular como líquido de enfriamiento rápido hacia el reactor 33. El agua separada en la zona 117 puede hacerse pasar hacia una columna de depuración para recuperar cualesquiera de los hidrocarburos clorados con dichos hidrocarburos clorados recuperados introduciéndose también en la columna 121.

La columna 121 se hace funcionar a las temperaturas y presiones para recuperar, como productos superiores, los componentes más ligeros que el cloruro de metileno; a saber, metano, y cloruro de metilo. El material superior desde la columna 121 en la línea 45, se hace recircular hacia el reactor 33.

El residuo de la columna 121 en la línea 122 se intro-



duce en la columna de destilación fraccionada 123 que se hace funcionar a temperaturas y presiones como para recuperar el cloruro de metileno como un producto superior. Una porción del cloruro de metileno superior en la línea 124 se hace recircular hacia el reactor 33, y la porción restante se recupera como el producto neto.

El material residual de la columna 123 en la línea 125 se introduce dentro de la columna de destilación fraccionada 126 que se hace funcionar a temperaturas y presiones para recuperar el cloroformo como un producto superior. El producto superior de cloroformo se recupera como el producto neto en la línea 117.

El producto residual de la columna 126 en la línea 128 consiste principalmente de tetracloruro de carbono. El residuo puede contener cierta cantidad de dímeros y si puede venderse el tetracloruro de carbono, el residuo puede someterse a destilación fraccionada para recuperar el tetracloruro de carbono.

Alternativamente, el residuo en la línea 128 puede introducirse dentro de la zona de combustión 129 junto con un gas que contiene oxígeno en la línea 131 para efectuar la combustión del mismo y de esta manera recuperar el valor de cloro como cloruro de hidrógeno y cloro. Un efluente de combustión se retira de la zona 129 y se introduce en el reactor 11, en donde se recuperan del mismo el cloro y el cloruro de hidrógeno. La técnica general para recuperar los valores de cloro mediante la



combustión de los hidrocarburos clorados se ha descrito en la patente Norteamericana Número 3,548,016.

La invención se ilustra además mediante los siguientes ejemplos, pero debe quedar comprendido que el alcance de la invención no queda limitado mediante los mismos.

EJEMPLOS

En los siguientes ejemplos, el metano se oxiclora en metanos clorados, poniendo en contacto en contracorriente el metano y el agente de cloración (cloro y/o cloruro de hidrógeno) con una mezcla fundida que consiste de 30 por ciento en peso de cloruro de potasio, 39 por ciento en peso de cloruro cúprico, 31 por ciento en peso de cloruro cuproso y 2.1 por ciento en peso de oxicloruro de cobre. La reacción se lleva a cabo a temperatura de 449° C., presión atmosférica y a un tiempo de permanencia de 12 segundos. En la tabulación, la relación molar de cloruro de metilo y cloruro de metileno a metano, representa la recirculación de estos componentes.

Ejemplo	Conversión de metano, %(Molar)	Condiciones de Reacción				Relación Molar $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_4\%$
		Relación Molar de $\text{Cl}_2/\text{CH}_4\%$	Relación Molar $\text{HCl}/\text{CH}_4\%$	Relación Molar $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4\%$	Relación Molar $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_4\%$	
1	27	33.4	---	---	25.7	28.2
2	13.1	---	30	---	29.0	25.4
3	28.2	32.7	---	---	24	12.3
4	13.7	---	27.9	---	24.6	12.6
5	17.6	13	---	---	27.5	0
6	6.5	---	12.1	---	29.4	0
7	26.6	35	---	---	2.7	32
8	13.2	---	31.7	---	25.4	34.8

419738¹⁸



Porcentaje en Peso del Producto Neto

Ejemplo	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CCl ₄	Selectividad de Metano, % Molar
1	15	70	16	86.1
2	15	70	15	78.5
3	45	45	10	88.9
4	45	45	10	81.6
5	70	25	5	90
6	70	25	5	83.3
7	0	84	16	84.7
8	0	84	16	77

419738

180





5 La presente invención es particularmente ventajosa, ya que el metano puede oxiclorsarse de metanos clorados y selectividades de metano elevados, es decir, reduciendo el mínimo la producción de óxi-
dos de carbono y dímeros. Además, dichos resultados puede lograrse mientras que limita simultáneamente la producción de tetracloruro de carbono.

10 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 19 de Octubre de 1972, bajo el Nº 299.114, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

REIVINDICACIONES

20

25 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 que se recogen en las reivindicaciones siguien-

419738



- 26 -

tes:

1ª.- Un procedimiento para producir metanos clorados, caracterizado por: poner en contacto en una zona de reacción de oxiclорación el metano y un agente de cloración que es cloruro de hidrógeno, cloro o mezclas de los mismos, con una mezcla fundida que consiste de cloruro cúprico, cloruro cuproso y oxiclорuro de cobre, efectuándose el contacto a una temperatura de 371º C., a 460º C., para producir metanos clorados.

2ª.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado en que la conversión total de metano se controla hasta no más del 30 por ciento, cuando el agente de cloración es únicamente cloro y no más del 15 por ciento, cuando el agente de cloración es únicamente cloruro de hidrógeno, un efluente que contiene metano sin reaccionar, cloruro de metilo y cloruro de metileno, cloroformo y tetracloruro de carbono se retira de la zona de reacción de oxiclорación, recuperar y hacer recircular hacia la zona de reacción de oxiclорación, el metano sin reaccionar, el cloruro de metilo y el cloruro de metileno, recuperar como el producto de reacción de metano clorado neto, el cloroformo y el tetracloruro de carbono, constituyendo el tetracloruro de carbono no más del 17 por ciento en peso del producto de reacción de metano clorado neto

4.10.73

MGE



y siendo la selectividad de metano por lo menos del 75 por ciento molar.

5 3ª.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado en que la conversión total de metano se controla hasta no mayor de 30 por ciento cuando el agente de cloración es únicamente cloro y no más del 15 por ciento, cuando el agente de cloración es únicamente cloruro de hidrógeno, un efluente que contiene metano sin reaccionar, cloruro de metano, 10 cloruro de metileno, cloroformo y tetracloruro de carbono se retira de la zona de reacción de oxiclорación recuperar y hacer recircular hacia la zona de reacción de oxiclорación el metano sin reaccionar, el cloruro de metilo, recuperar como el producto de reacción de meta- 15 no clorado neto por lo menos una porción del cloruro de metileno, el cloroformo y el tetracloruro de carbono, constituyendo el tetracloruro de carbono no más del 17 por ciento en peso del producto de reacción de metano clorado neto y siendo la selectividad de metano por lo 20 menos de 75 por ciento molar; y hacer recircular cualquier porción restante del cloruro de metileno hacia la zona de reacción de oxiclорación.

25 4ª.- Un procedimiento de conformidad con cualesquiera de las reivindicaciones que anteceden, caracterizado en que el agente de cloración es cloro.

MCE



5^a.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 4^a, caracterizado en que la conversión total de metano por pasada es de 10 por ciento a 30 por ciento.

5 6^a.- Un procedimiento de conformidad con cualesquiera de las reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizado en que el agente de cloración es cloruro de hidrógeno.

10 7^a.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 6^a, caracterizado en que la conversión total de metano por pasada es de 10 por ciento a 15 por ciento.

15 8^a.- Un procedimiento de conformidad con cualesquiera de las reivindicaciones que anteceden, caracterizado en que la temperatura de reacción es de aproximadamente 427^o C., a aproximadamente 454^o C.

20 9^a.- Un procedimiento de conformidad con cualesquiera de las reivindicaciones que anteceden, caracterizado en que la mezcla fundida incluye, como un aditivo depresivo de la temperatura de fusión, un miembro que se selecciona del grupo que consiste de cloruros de metal alcalino y cloruros de metal pesado de los Grupos I, II, III y IV de la Tabla Periódica.

25 10^a.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 9^a, caracterizado en que el aditivo

MCE

4.10.73



depresivo de la temperatura de fusión es cloruro de potasio.

5 11ª.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 10ª, caracterizado en que la mezcla fundida consiste de aproximadamente 20 por ciento a 40 por ciento en peso de cloruro de potasio, de aproximadamente 20 por ciento a aproximadamente 55 por ciento en peso de cloruro cúprico, de aproximadamente 0,5 por ciento a aproximadamente 4 por ciento de oxiclورو de cobre, siendo el resto, cloruro cuproso.

10 12ª.- Un procedimiento de conformidad con cualesquiera de las reivindicaciones que antecede, que está además caracterizado en que la fusión que se retira de la zona de reacción de oxiclورación, se pone en contacto con oxígeno en una zona de oxidación para producir oxiclورuro de cobre y la fusión desde la zona de reacción de oxidación se hace pasar hacia la zona de reacción de oxiclورación.

15 13ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR METANOS CLORADOS.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

25

ME

4.10.73

419738



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

18 OCT. 1973

Madrid,

P.A.

Alvaro de los Angeles
P. A. [Signature]

4.10.73
MEM

ME

419738

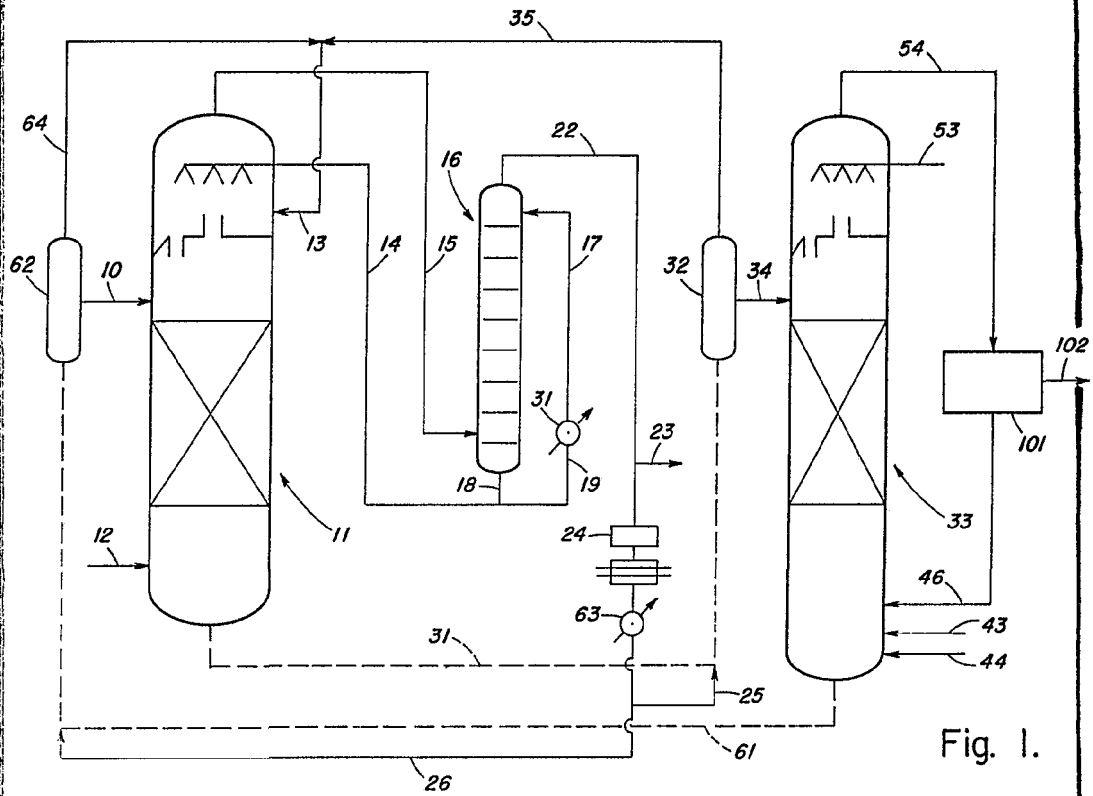


Fig. 1.

Asociación de Ingenieros
Españoles

419738

1800

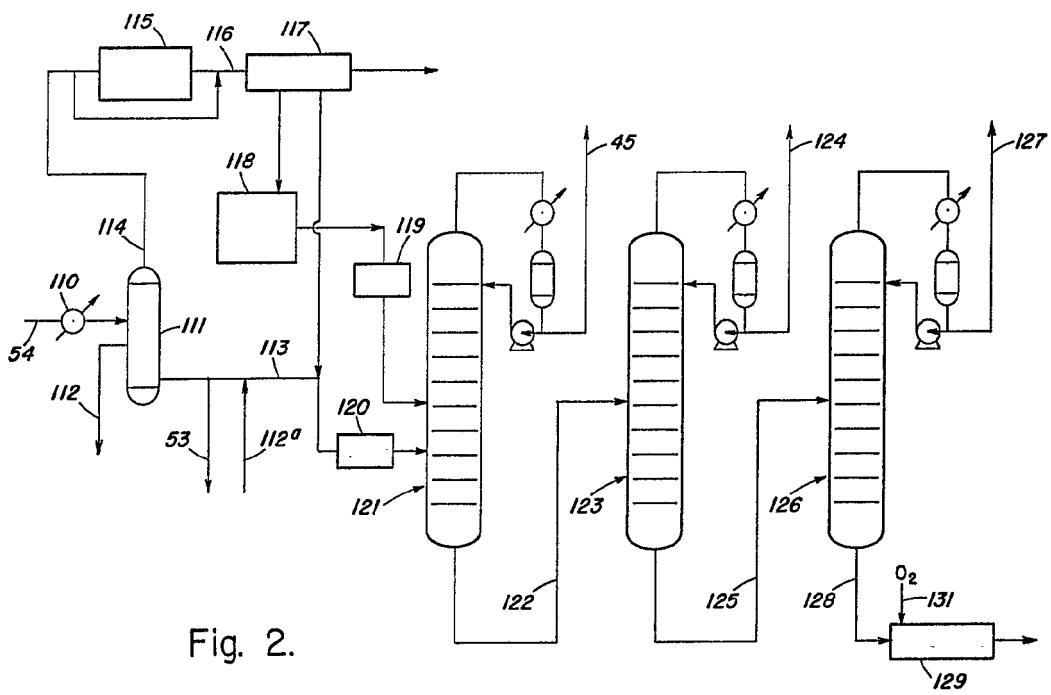


Fig. 2.

[Handwritten signature]