

419859



P.- 55.655

P/ 2289B.62

F.E. 15-9-75

Int. Cl.² C07c

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de THE LUMMUS COMPANY

entidad norteamericana

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

por: " UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN PRODUCTO DE REAC-
CION DE METANO CLORADO NETO "
(Clase Internacional C07c)

27.10.73

- 1 -

419859



419859

Compendio de la Exposición

5 El metano se oxiclora a uno o más metanos clorados sin producción neta de tetracloruro de carbono, poniendo en contacto metano y cloro y/o cloruro de hidrógeno con una mezcla fundida de cloruro cuproso, cloruro cúprico y oxicloruro de cobre, en presencia de una cantidad de tetracloruro de carbono que inhibe la producción neta del mismo.

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

15 Los procedimientos comerciales para producir metanos clorados generalmente involucran la cloración directa de metano. También está disponible en el ramo un procedimiento para la oxiclорación de metano a metanos clorados, pero dicha reacción de oxiclорación tiene generalmente una baja selectividad de metano como resultado de una producción elevada de óxidos de carbono y/o dímeros. Además, la oxiclорación de metano se acompaña generalmente por la producción de productos secundarios de metano clorado no deseados como resultado de la producción inherente de todos los cuatro derivados de metano clorado. Así, por ejemplo, en muchos casos el tetracloruro de carbono, como resultado de condiciones del mercado, no es un producto deseable.

20

25

419859



Consecuentemente, existe la necesidad en la técnica de un procedimiento para oxiclorar metanos de una manera que lleve al máximo la selectividad de metano a metanos clorados (reduce al mínimo la producción de óxidos de carbono y dímeros) y que reduzca al mínimo la producción de tetracloruro de carbono.

De conformidad con la presente invención, se ponen en contacto metano y un agente de cloración que es cloro y/o cloruro de hidrógeno con una mezcla fundida que contiene cloruro cuproso, cloruro cúprico y oxicloruro de cobre en presencia de tetracloruro de carbono, con el tetracloruro de carbono estando presente en una cantidad que elimina esencialmente la producción neta del mismo.

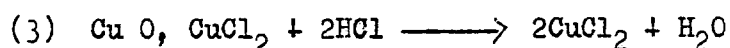
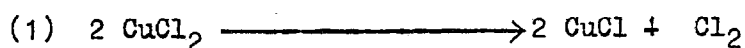
Los cloruros de cobre se mantienen generalmente en forma fundida mediante el uso de un depresor de punto de fusión de sal de metal que es no volátil y resistente a la acción de oxígeno en las condiciones de proceso, tal como un cloruro de un metal univalente, es decir, un metal que tiene solamente un estado de valencia positiva. Los cloruros de metal univalente, son de preferencia cloruros de metal alcalino, tales como cloruro de potasio y litio en particular pero debe entenderse que también pueden emplearse otros cloruros de metal y mezclas de los mismos, tales como los cloruros de metal pesado, es decir, más pesados que el cobre, de los Grupos I, II, III y IV de la Tabla

419859



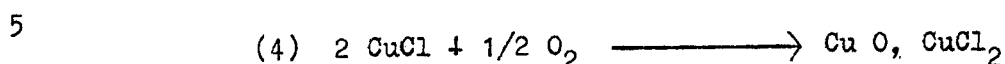
Periódica; v.gr., zinc, plata y cloruro de talio. El depre-
sor de punto de fusión de cloruro de metal se añade en una
cantidad suficiente para mantener la mezcla de sal como una
fusión a las temperaturas de reacción, y se añade general-
5 mente en una cantidad suficiente para ajustar el punto de
fusión de la mezcla de sal fundida a una temperatura inferior
a 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% y alrededor del
10 40%, de preferencia aproximadamente 30%, en peso, de cloru-
ro de potasio con el resto siendo cloruros de cobre. Sin
embargo, debe entenderse que en algunos casos la fusión
de catalizador puede tener un punto de fusión superior a
316°C, siempre y cuando el catalizador permanezca en la
15 forma de la fusión a través de las etapas de procesado.
Debe entenderse además que la fusión puede contener otros
promotores de reacción.

La secuencia de reacción para producir metanos
clorados, utilizando cloruro de metilo, como un ejemplo re-
20 presentativo, se cree que se representa mediante las siguien-
tes ecuaciones:

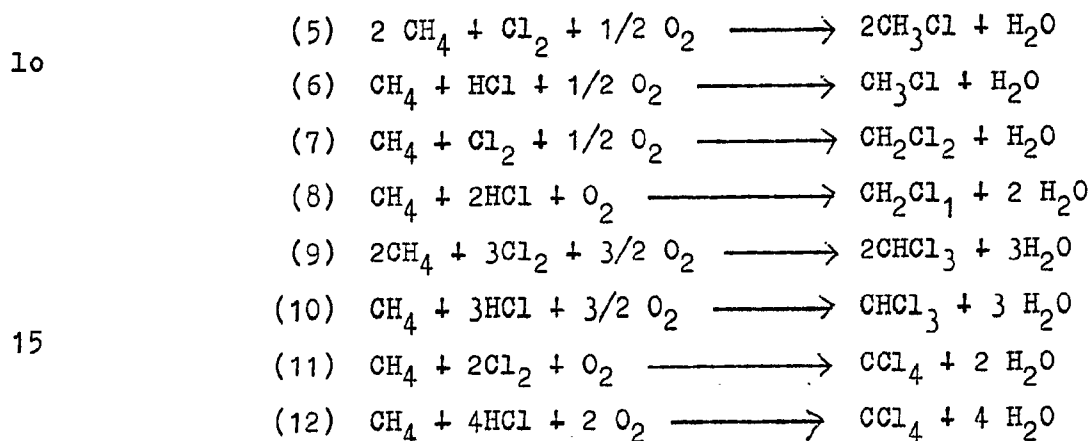




El oxiclорuro de cobre se proporciona poniendo en contacto la mezcla fundida en una zona de reacción separada con oxígeno molecular, con la reacción siendo representada mediante la siguiente ecuación:



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



De conformidad con la presente invención, el tetracloruro de carbono está presente durante la oxiclорación en una cantidad que elimina la producción neta del mismo y dicha cantidad variará dependiendo en la conversión por paso de metano y, los metanos clorados recuperados como producto neto de metano clorado, (el producto neto de metano clorado en el producto de metano clorado que no se hace recircular a la reacción de oxiclорación) y si se usa cloro

20

25

419859



o cloruro de hidrógeno como el agente de cloración, con la cantidad requerida de tetracloruro de carbono (la cantidad se calcula como moles de tetracloruro de carbono a moles
5 totales de metano) aumentando ya sea como y a medida que:
aumenta la conversión de metano; se usa cloruro de hidrógeno en lugar de cloro; o también a medida que se aumenta el contenido de metanos más completamente clorados en el
10 producto neto de metano clorado. Así, por ejemplo, en el caso en donde el cloroformo es el único producto de metano clorado neto, como se describe más adelante, y la conversión de metano total por paso de metano total está a un
valor de aproximadamente 25% molar a alrededor de 50% molar usando solamente cloro como el agente de cloración, la cantidad de tetracloruro de carbono requerida para eliminar
15 esencialmente la producción neta del mismo, expresada como moles de tetracloruro de carbono a moles de metano total, es de aproximadamente 0,4:1 a alrededor de 0,7:1, respectivamente. Un aumento en la conversión de metano requerirá un aumento en el tetracloruro de carbono a moles de metano
20 y disminuirá en la conversión de metano resultando en una disminución en la relación molar de tetracloruro de carbono a metano. En el caso en donde se usa cloruro de hidrógeno como el único agente de cloración, para una escala de conversión de metano de aproximadamente 15% molar a alrededor
25 de 25% molar, la relación molar de tetracloruro de metano

419859



a metano variará de alrededor de 0,4:1 a aproximadamente 0,6:1. De manera semejante, en el caso en donde se recuperan cloruro de metileno y cloroformo como el producto neto de reacción, a una conversión especificada, la relación molar de tetracloruro de carbono a metano total requerida para eliminar esencialmente la producción neta de tetracloruro de carbono será inferior a la requerida, en la conversión especificada, en el caso en donde se recuperan solamente cloroformo como el producto de reacción neto. Debe ser evidente que a medida que se disminuye la conversión de metano, también disminuye la relación molar de tetracloruro de carbono a metano requerida para eliminar esencialmente la producción neta del mismo. En general, en el caso en donde cloruro de metileno y cloroformo son los únicos productos netos de reacción, y se usa cloro como el agente de cloración, a una conversión de metano de alrededor de 25% molar a aproximadamente 50% molar, la relación molar de tetracloruro de carbono a metano variará de alrededor de 0,2:1 a aproximadamente 0,3:1, con las relaciones molares más elevadas correspondiendo a conversiones de metano superiores y cantidades más elevadas de cloroformo en el producto neto. También debe entenderse que el tetracloruro de carbono puede añadirse en cantidades mayores de las requeridas para inhibir la producción neta del mismo.

En algunos casos, puede ser deseable recuperar

419859



solamente cloroformo o sólo cloroformo y cloruro de metileno como producto de reacción neto. En tal caso, el cloruro de metileno y cloruro de metilo o sólo cloruro de metilo, respectivamente, se añaden a la reacción de oxiclora-

5 ración en una cantidad que elimina esencialmente la producción neta del mismo. Como en el caso de tetracloruro de carbono, la cantidad particular que se agrega depende de la conversión de metano, con la selección de la cantidad particular quedando dentro del alcance de los expertos en

10 la técnica a partir de las enseñanzas de la presente. En el caso en donde se recupera solamente cloroformo como producto neto, y la conversión por paso de metano total es de alrededor del 25% molar a aproximadamente 50% molar usando solo cloro, la relación molar de cloruro de metilo

15 a metano variará generalmente de alrededor de 0,1:1 a aproximadamente 0,5:1, respectivamente y la relación molar de cloruro de metileno a metano variará de alrededor de 0,2:1 a aproximadamente 0,6:1, respectivamente. Si se usa cloruro de hidrógeno como el único agente de cloración, a una

20 conversión de metano de alrededor de 15% molar a aproximadamente 25% molar, el cloruro de metilo a metano, en relación molar, variará de alrededor de 0,2:1 a aproximadamente 0,4:1 y la relación molar de cloruro de metileno a metano variará de alrededor de 0,3:1 a aproximadamente 0,5:1.

25 De conformidad con la presente invención, el

419859



efluente retirado a partir de la zona de reacción de oxiclora-
ción siempre incluye los cuatro derivados de metano
clorado, incluyendo tetracloruro de carbono. Esto, por
ejemplo, en el caso en donde la producción neta de tetra-
cloruro de carbono se elimina esencialmente, la alimenta-
ción a la zona de reacción de oxiclora-
ción incluye tetra-
cloruro de carbono y, consecuentemente, el efluente de la
zona de reacción de oxiclora-
ción debe incluir una cantidad
correspondiente de tetracloruro de carbono. No hay esen-
cialmente producción neta de tetracloruro de carbono, sin
embargo, ya que el efluente no incluye una cantidad de te-
tracloruro de carbono que es mayor a la cantidad de tetra-
cloruro de carbono introducida con la alimentación. Lo an-
terior también es aplicable a los casos en los que no hay
producción neta de cloruro de metilo y/o cloruro de meti-
leno. Debe entenderse, sin embargo, que, por ejemplo, el pro-
cedimiento de la presente invención también incluye la re-
cuperación de cloruro de metileno y/o cloruro de metilo,
como producto neto, con el cloruro de metilo y/o cloruro
de metileno siendo introducidos también en la reacción de
oxiclora-
ción. En tal caso, el cloruro de metilo y/o cloru-
ro de metileno es insuficiente para eliminar la producción
neta de los mismos y, se añade a la reacción de oxiclora-
ción para aumentar la cantidad de derivados más completa-
mente clorados (distintos al tetracloruro de carbono) en el



419859

producto neto.

La reacción de oxiclорación puede efectuarse a temperaturas de aproximadamente 371°C a alrededor de 510°C. Se ha encontrado, sin embargo, que la temperatura de reacción de oxiclорación tiene un efecto significativo sobre la selectividad por paso de metano a metanos clorados. Así, por ejemplo, la selectividad de metano a metanos clorados se disminuye desproporcionalmente (producción incrementada de óxido de carbono) elevando la temperatura de reacción de oxiclорación de una temperatura de 449°C a una temperatura de 466°C. Consecuentemente, con objeto de aumentar la selectividad de metano a metanos clorados, la oxiclорación se efectúa de preferencia a una temperatura de alrededor de 371°C a aproximadamente 454°C. De conformidad con la presente invención, se ha logrado por paso de selectividad de metano a metanos clorados en el orden de 75-90% molar. La presión y tiempo de residencia para la reacción de oxiclорación pueden variar a través de una escala amplia y, en general, la presión es de aproximadamente 1 atmósfera a alrededor de 10 atmósferas y el tiempo de residencia es de alrededor de 1 segundo a aproximadamente 60 segundos.

La relación de cloro y/o cloruro de hidrógeno a metano total (alimentación fresca y de recirculación) presente en la zona de reacción de oxiclорación es determinan-



419859

te de la conversión de metano. Consecuentemente, basado en el metano total presente y el metano clorado de recirculación, la cantidad de cloro y/o cloruro de hidrógeno que debe agregarse a la zona de reacción de oxiclорación para proporcionar la conversión deseada por paso de metano puede determinarse fácilmente por los expertos en la técnica.

La mezcla fundida que se introduce en la zona de reacción de oxiclорación contiene generalmente de alrededor de 20% a aproximadamente 55% en peso, de cloruro cúprico y de alrededor de 0,5% en peso, hasta la solubilidad de oxiclорuro en la fusión, que es por lo general de aproximadamente 4% en peso. El oxiclорuro está presente generalmente en una cantidad de alrededor de 1% a aproximadamente 3% en peso. El oxiclорuro proporciona los requisitos de oxígeno para el procedimiento y, consecuentemente, suficiente oxiclорuro debe estar presente en la fusión para llenar dichos requisitos. Debe entenderse, sin embargo, que ajustando los regímenes de circulación de sal, pueden cambiarse las cantidades de los diversos componentes de la fusión mientras que todavía se proporcionan los requisitos del procedimiento.

El oxiclорuro es generado poniendo en contacto la mezcla fundida en una zona de reacción separada con oxígeno molecular, generalmente se usa aire para proporcionar el oxígeno molecular, a una temperatura de aproximadamente

419859



371°C a alrededor de 510°C, y de preferencia de alrededor
de 427°C a aproximadamente 482°C. La presión es generalmen-
te de alrededor de 1 atmósfera a aproximadamente 10 atmós-
feras, y el tiempo de residencia de alrededor de 1 a apro-
ximadamente 60 segundos. Debe entenderse, sin embargo, que
5 pueden usarse tiempos de residencia más cortos o más pro-
longados.

La invención se describirá ahora adicionalmente
con referencia a una modalidad de la misma, ilustrada en
10 el dibujo que se acompaña, en donde:

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 producto de
15 metano clorado.

Debe entenderse, sin embargo, que el alcance de
la invención no debe limitarse por las mismas. Debe enten-
derse además que las sales de cloruro de cobre fundidas son
altamente corrosivas y, consecuentemente, el equipo de pro-
cesado debe ser apropiadamente protegido; v.gr., los reac-
20 tores pueden recubrirse con cerámica. De manera semejante,
si se usan bombas para transportar las sales fundidas, tam-
bién deben protegerse. Sin embargo, las sales fundidas se
transfieren de preferencia entre los reactores mediante el
25 uso de elevación por bombeo de gas, como se conoce en la



419859

técnica.

Haciendo ahora referencia a la figura 1, una sal de cloruro fundida, 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 mantenido como se describe en lo que antecede, a las temperaturas y presiones apropiadas para oxidar la sal fundida. Un gas que contiene oxígeno comprimido, tal como aire, en la línea 12, se introduce al fondo del recipiente 11 y se hace pasar en contacto de contracorriente a la sal fundida descendente, resultando en la oxidación de la sal para producir oxicloruro de cobre con la evolución concurrente de calor.

Un gas efluente, que comprende esencialmente el nitrógeno introducido con el aire, se eleva hacia la parte superior del recipiente 11 en donde se combina el gas efluente con el gas elevado, como se describe más adelante, introducido 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, en particular, cloruro de hidrógeno acuoso, introducido a través de la línea 14 para enfriar el gas efluente y eliminar de esta manera cualesquiera sales vaporizadas y atrapadas del mismo. El gas efluente, conteniendo ahora líquido de enfriamiento vaporizado, se retira del recipiente 11 a través de

419859



la línea 15 y se introduce hacia una torre de enfriamiento
16 de contacto directo, del tipo conocido en la técnica,
en donde el gas efluente se enfría mediante contacto direc-
to con un líquido de enfriamiento apropiado, en particular
5 cloruro de hidrógeno acuoso introducido a través de la línea
17 para de esta manera eliminar el líquido de enfriamiento
vaporizado a partir del gas efluente.

El líquido de enfriamiento se retira a partir del
fondo de la torre 16 a través de la línea 18 y se hace pa-
10 sar una primera porción a través de la línea 14 para enfriar
el gas efluente en el recipiente 11. Una segunda porción
del líquido de enfriamiento se hace pasar a través de la
línea 19. Conteniendo un refrigerante 21 para introducción
a la torre de enfriamiento 16 a través de la línea 17.

15 Un gas efluente, comprendido esencialmente de ni-
trógeno, se retira de la torre de enfriamiento 16 a través
de la línea 22 y una porción de la misma se purga a través
de la línea 23. La porción restante del gas efluente de ni-
trógeno se comprime en el compresor 24 y la temperatura del
20 mismo regulada en el intercambiador térmico 63 antes del
pasaje a través de la línea 19, que contiene un enfriador
21 para introducción hacia la torre de enfriamiento 16 a
través de la línea 17.

Un gas efluente , comprendido esencialmente de
25 nitrógeno, se retira de la torre de enfriamiento 16 a tra-

419859



vés de la línea 22 y una porción del mismo se purga a través de la línea 23. La porción restante del gas efluente de nitrógeno se comprime en el compresor 24 y la temperatura del mismo se regula en el intercambiador térmico 63 antes del pasaje a través de las líneas 25 y 26 para uso como gas de elevación para transportar sal fundida, como se describe más adelante.

La sal fundida, conteniendo ahora oxiclóruo de cobre, se retira del fondo del recipiente 11 a través de la línea 31 y se eleva mediante el gas de elevación en la línea 25 hacia un 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, con el gas de elevación separado siendo retirado a través de la línea 35 y combinado con el gas de elevación a partir del reactor de oxidación para introducción hacia la porción de enfriamiento del recipiente 11 a través de la línea 13.

Alimentación fresca de metano en la línea 44, alimentación fresca de cloro y/o cloruro de hidrógeno en la línea 43 y metano de recirculación y metano (s) clorado en la línea 45, se introducen al fondo del recipiente de reacción 33 y se ponen en contacto en el mismo con la sal fundida descendente para efectuar la cloración del metano al producto de metano clorado deseado. El metano clorado



419859

de recirculación incluye tetracloruro de carbono en una cantidad suficiente para eliminar esencialmente la producción neta del mismo; es decir, la cantidad de tetracloruro de carbono retirada a partir del reactor 33 es aproximadamente igual a la cantidad introducida en el reactor 33. Dependiendo en el producto neto deseado, el metano clorado de recirculación puede incluir cloruro de metilo y también puede incluir cloruro de metileno. Como se describe más adelante con referencia a la figura 2, el cloruro de metilo se introduce en una cantidad para eliminar la producción neta del mismo. y, el cloruro de metileno, aún cuando se introduce en el reactor 33, no se introduce en una cantidad para eliminar la producción neta del mismo.

Un efluente de reacción, incluyendo clorados (el efluente de reacción incluye cloruro de metilo, cloruro de metileno, cloroformo y tetracloruro de carbono) metanos no convertidos, vapor de agua, algo de cloruro de hidrógeno (generalmente correspondiente a cantidades de equilibrio de cloruro de hidrógeno) y óxidos de carbono, se pone en contacto directamente con un líquido de enfriamiento, tal como metanos clorados más pesados, introducidos a través de la línea 53 para enfriar el gas efluente y de esta manera eliminar del mismo las sales vaporizadas y atrapadas.



419859

El gas efluente, que contiene ahora líquido de enfriamiento vaporizado, se retira del recipiente 23 a través de la línea 54 y se introduce a una sección de separación y recuperación generalmente designada como 101.

5 En la sección de separación y recuperación 101, el producto de metano clorado neto se recupera y retira a través de la línea 102 y el metano no reaccionado y los metanos clorados distintos al producto de metano clorado deseado se recuperan y hacen recircular al reactor 33 a través de la línea
10 45. La separación y recuperación puede efectuarse en cualquiera de una amplia variedad de formas conocidas en la técnica con el esquema específico de recuperación dependiendo del metano clorado que se recupera como producto.

15 Se retira del fondo del reactor 33, a través de la línea 61 una sal fundida y se eleva mediante el gas de elevación 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 y se introduce a través de la línea 10
20 hacia el recipiente 11. El gas de elevación se retira del separador 62 a través de la línea 64 y se combina con el gas de elevación en la línea 35 para introducción a la parte superior de la sección de enfriamiento del recipiente 11, a través de la línea 13.

25 Se hace ahora referencia a la figura 2 de los di-

419859



bujos que ilustra una modalidad representativa para la re-
cuperación de producto de metano clorado neto de cloruro
de metileno y cloroformo, con cloruro de metilo y tetra-
cloruro de carbono usados en una cantidad que elimine la
5 producción neta de los mismos. En esta modalidad, el pro-
ducto neto incluye una cantidad de cloroformo que requiere
recirculación y algo de cloruro de metileno, (la cantidad
recirculada no es suficiente para eliminar la producción
neta del mismo), pero debe entenderse que, en algunos ca-
10 sos, pueden producirse cloruro de metileno y cloroformo
como producto neto sin recirculación de cloruro de metile-
no. También debe entenderse que podría usarse cloruro de
metileno en una cantidad para eliminar la producción neta
del mismo, en cuyo caso el cloroformo es el único producto
15 neto.

Haciendo ahora referencia a la figura 2, el efluen-
te de reacción en la línea 54 se enfría en el condensador
110, principalmente para condensar una porción del agua del
mismo (el agua condensada también contendría cloruro de
20 hidrógeno, si está presente), el enfriamiento antes mencio-
nado también resulta en la condensación de hidrocarburos
clorados incluyendo los hidrocarburos clorados usados como
líquido de enfriamiento. El agua condensada y los hidrocar-
buros clorados se separan en un separador 111, con una fa-
25 se de agua siendo retirada a través de la línea 112 y una

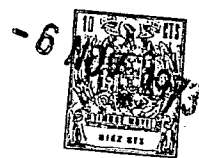
419859



fase de hidrocarburo clorado siendo retirada a través de la línea 113. Una porción de los hidrocarburos clorados en la línea 113 se hace recircular a través de la línea 53 como líquido de enfriamiento para el reactor 33. Alternativa-
5 mente, todos estos hidrocarburos clorados, si se requiere, pueden hacerse recircular como líquido de enfriamiento. La fase de agua en la línea 112 se separa del hidrocarburo clorado atrapado y disuelto en una columna de separación (no ilustrada) y los hidrocarburos clorados recuperados (de la
10 columna de separación) en la línea 112a se combinan con los hidrocarburos clorados en la línea 113. Dependiendo de la cantidad de cloruro de hidrógeno presente en el agua, el agua también puede tratarse para recuperar cloruro de hidrógeno o una solución concentrada de cloruro de hidró-
15 geno.

La porción restante del efluente gaseoso en la línea 114 se hace pasar opcionalmente a través de una zona de depuración de álcali de un tipo conocido en la técnica, indicado esquemáticamente como 115, para eliminar cualquier
20 cloruro de hidrógeno restante a partir de la misma.

El efluente gaseoso de la zona de depuración de álcali 115, si se usa, en la línea 116 se hace pasar generalmente a través de una zona adicional de enfriamiento y separación, indicada esquemáticamente como 117, para con-
25 densar agua adicional e hidrocarburos clorados de la misma;



419859

una zona de remoción de gas de ácido 118, de un tipo conocido en la técnica, para eliminar el dióxido de carbono, y un secador 119, y se introduce hacia una columna de destilación friccional 121. Los hidrocarburos clorados en la línea 113 y los hidrocarburos clorados separados en la zona 117 se combinan y secan en el secador 120. para introducción a 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 al reactor 33. El agua separada en la zona 117, puede hacerse pasar a una columna de separación para recuperar cualesquiera hidrocarburos clorados con los hidrocarburos clorados recuperados siendo introducidos también en la columna 121.

La columna 121 se opera a temperaturas y presiones para recuperar, como medio, componentes más ligeros que el cloruro de metileno; a decir cloruro de metilo y metano. La parte alta de la columna 121 en la línea 45 se hace recircular al reactor 33.

Los fondos de la columna 121 en la línea 122 se introducen a la columna de destilación fraccional 123 operada a temperaturas y presiones para recuperar cloruro de metileno como vapores salientes de la parte alta. Una porción de los vapores salientes de parte alta de cloruro de metileno en la línea 124 se hace recircular al reactor 33



419859

y la porción restante se recupera como producto neto.

Los residuos de la columna 123 en la línea 125 se introducen a la columna de destilación fraccional 126 operada a temperaturas y presiones para recuperar cloro-
5 formo como vapores salientes por la parte alta. El cloro-
formo se recupera como producto neto en la línea 127.

El residuo de la columna 126 en la línea 128 está comprendido principalmente de tetracloruro de carbono y también algunos dímeros y, el residuo puede introducirse
10 en una columna de destilación fraccional 129 operada a tem-
peraturas y presiones para recuperar tetracloruro de car-
bono como vapor saliente por la parte alta. El tetraclo-
ruro de carbono en la línea 131 se hace recircular al reac-
tor 33.

15 El residuo comprendido de dímeros en la línea
132 puede introducirse hacia una zona de combustión 133
junto con un gas que contiene oxígeno en la línea 134 para
efectuar la combustión del mismo y, de esta manera, recu-
perar valores de cloro como cloruro de hidrógeno y cloro.
20 Se retira un efluente de combustión de la zona 133 y se
introduce al reactor 11 en donde se recuperan de la mis-
ma el cloro y cloruro de hidrógeno. La técnica general pa-
ra recuperar valores de cloro por combustión de hidrocar-
buros clorados se describe en la Patente de Estados Unidos
25 No. 3.548.016.

La invención se ilustra adicionalmente mediante



419859

los siguientes ejemplos, pero debe entenderse que el alcance de la invención no se limita por los mismos.

EJEMPLO I

5 Las siguientes alimentaciones se pusieron en contacto con una mezcla fundida que comprende 39,4% de cloruro cúprico, 2,6% de oxiclорuro de cobre, 30% de cloruro de potasio y 28% de cloruro cuproso a una temperatura de 449°C y presión atmosférica.

10

Alimentación - % Molar

Ejemplo	CH ₄	Cl ₂	HCl	CCl ₄
I	63,9	22,3	0	13,8
II	38,6	25,7	0	35,7

15

% Molar de Producto Neto

Ejemplo	CH ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH Cl ₃	CCl ₄	Dímeros
I	38	24	36	0	2
II	21,8	31,5	44,0	0	2,7

20

De conformidad con la presente invención, se elimina esencialmente la producción de tetracloruro de carbono y este resultado se logra sin limitar la conversión por paso de metano. Aún cuando dicho procedimiento puede resultar en un incremento en la producción de dímeros, di-

25

419859



cho aumento puede quedar más que compensado por la capacidad de aumentar la conversión de metano y el hecho de que los valores de cloro de dichos dímeros pueden recuperarse mediante combustión como se describe en lo que antecede.

5 Además, la cantidad total de metano convertida a dímeros es menor que la cantidad total de metano que se hubiera convertido en tetracloruro de carbono y, consecuentemente, la cantidad total de metano convertida a producto no deseado (tetracloruro de carbono más dímeros) se disminuye.

10 El procedimiento de la presente invención es ventajoso además en que este resultado puede lograrse mientras que se reduce al mínimo la producción de óxidos de carbono.

15 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 24 de Octubre de 1972, con el número 299.848, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

N O T A

25 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-

27.10.73

419859



te de Invención en España, por VEINTE años, son los que se
recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Un procedimiento para preparar un producto
de reacción de metano clorado neto esencialmente libre de
tetracloruro de carbono, caracterizado por: poner en con-
tacto en una zona de reacción de oxiclорación, metano y
un agente de clорación que es cloruro de hidrógeno, cloro
o una mezcla de los mismos, con una mezcla fundida que com-
prende cloruro cuproso, cloruro cúprico y oxiclорuro de co-
10 bre, el contacto siendo efectuado en presencia de tetra-
cloruro de carbono en una cantidad que elimina esencial-
mente la producción neta del mismo.

15 2ª.- Un procedimiento de conformidad con la rei-
vindicación 1ª, caracterizado en que el producto neto de
metano clorado es cloroformo.

20 3ª.- Un procedimiento de conformidad con la rei-
vindicación 2, caracterizado en que el tetracloruro de car-
bono está presente en una cantidad para proporcionar una
relación molar de tetracloruro de carbono a metano de por
lo menos 0,4:1 a 0,7:1.

25 4ª.- Un procedimiento de conformidad con las
reivindicaciones 2 ó 3, caracterizado en que un efluente
que contiene metano no reaccionado, cloruro de metilo, clo-
ruro de metileno, cloroformo y tetracloruro de carbono se
retira de la zona de reacción de oxiclорación y el metano

27.10.73

419859



no reaccionado, cloruro de metilo, cloruro de metileno y tetracloruro de carbono se recuperan y hacen recircular a la zona de reacción de oxiclорación, con cloroformo siendo recuperado como el producto de reacción de metano clorado neto.

5

5ª.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado en que el producto neto de metano clorado es cloroformo y cloruro de metileno.

10

6ª.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado en que el tetracloruro de carbono está presente en una cantidad para proporcionar una relación molar de tetracloruro de carbono a metano de cuando menos 0,2:1 a 0,3:2.

15

7ª.- Un procedimiento de conformidad con las reivindicaciones 5 ó 6, caracterizado en que un efluente que contiene metano no reaccionado, cloruro de metilo, cloruro de metileno, cloroformo y tetracloruro de carbono se retira de la zona de reacción de oxiclорación; el metano no reaccionado, cloruro de metilo y tetracloruro de carbono se recupera y hace recircular a la zona de reacción de oxiclорación, y cuando menos una porción del cloruro de metileno y cloroformo se recuperan como producto de reacción de metano clorado neto, con cualquier porción restante de cloruro de metileno haciéndose recircular a la zona de reacción de oxiclорación.

20

25

27.10.73



419859

8ª.- Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el agente de cloración es cloro.

5 9ª.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 8, caracterizado en que la conversión de metano en la zona de reacción de oxiclорación es de 25 a 50% molar.

10 10ª.- Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado en que el agente de cloración es cloruro de hidrógeno.

11ª.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 10, caracterizado en que la conversión de metano en la zona de reacción de oxiclорación es de 15 a 25% molar.

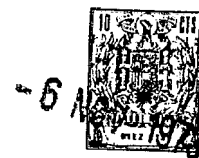
15 12ª.- Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el contacto en la zona de reacción de oxiclорación se efectúa a una temperatura de 371°C a 460°C.

20 13ª.- Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el contacto en la zona de reacción de oxiclорación se efectúa a una temperatura de 371°C a 510°C.

25 14ª.- Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la fusión incluye como depresor de punto de fusión

27.10.73 C

419859



un cloruro de metal alcalino o cloruro de metal pesado de los Grupos I,II,III o IV de la Tabla Periódica.

5 15ª.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado en que el depresor de punto de fusión es cloruro de potasio.

10 16ª.- Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la mezcla fundida comprende de aproximadamente 20% a 40%, en peso de cloruro de potasio, de alrededor de 20% a 55% en peso de cloruro cúprico, de 0,5% a 4% en peso de oxiclорuro de cobre con el resto siendo cloruro cuproso.

15 17ª.- Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la fusión de la zona de reacción de oxiclорación se introduce en una zona de reacción de oxidación y se pone en contacto con oxígeno para producir oxiclорuro de cobre y la fusión de la zona de reacción de oxidación se hace pasar a la zona de reacción de oxiclорación.

20 18ª.- Un procedimiento para preparar un producto de reacción de metano clorado neto.

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.

27.10.73

419859



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

Madrid, -6 NOV. 1973

P.A.

Alberto de Elizaburu
Per Pagan

SPAIN

THE LUMUS COMPANY I/I

419859

419859

419859

6

Fig. 1.

Fig. 2.

Alberto E. EIZABUEN
Per Fodador

419859

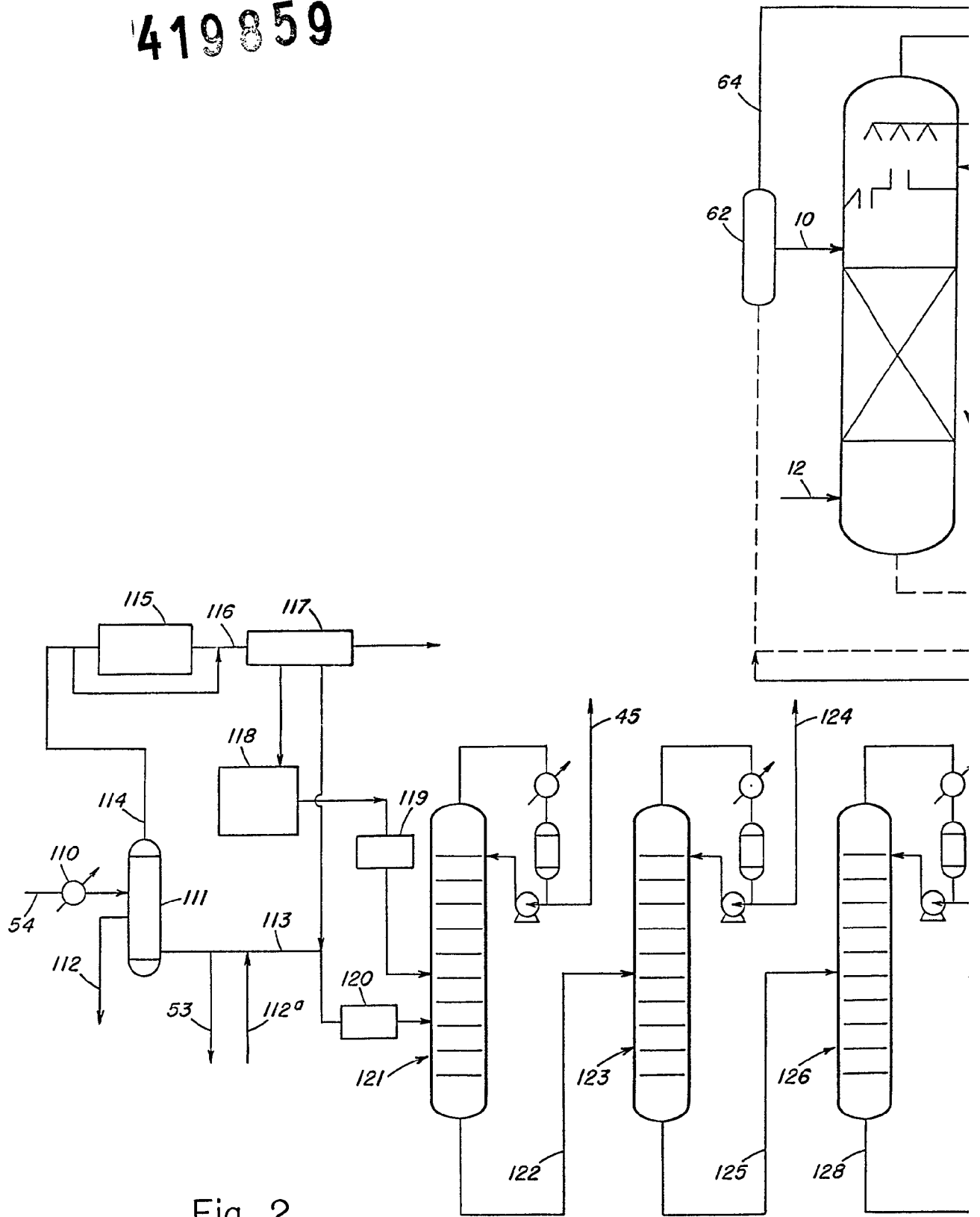


Fig. 2.

419859

-6

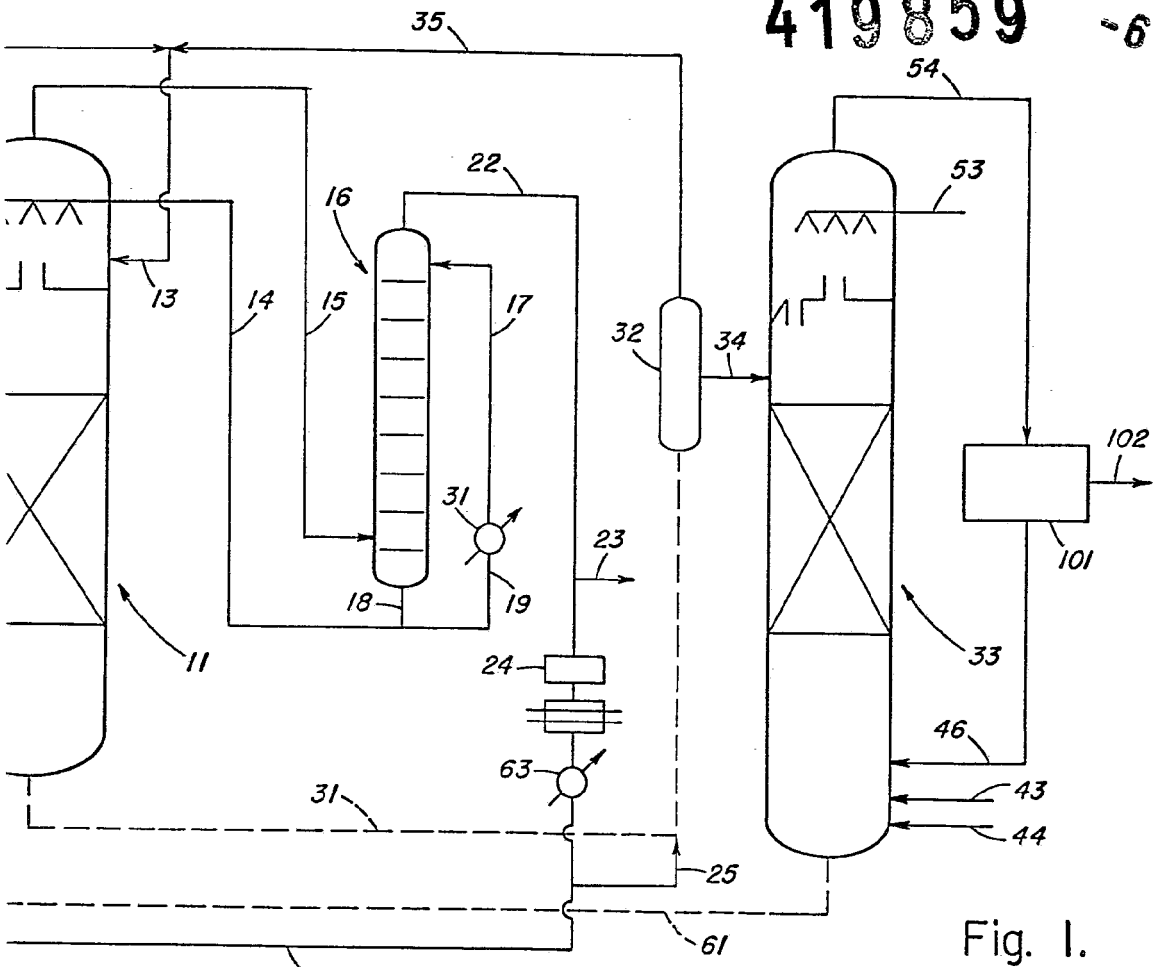
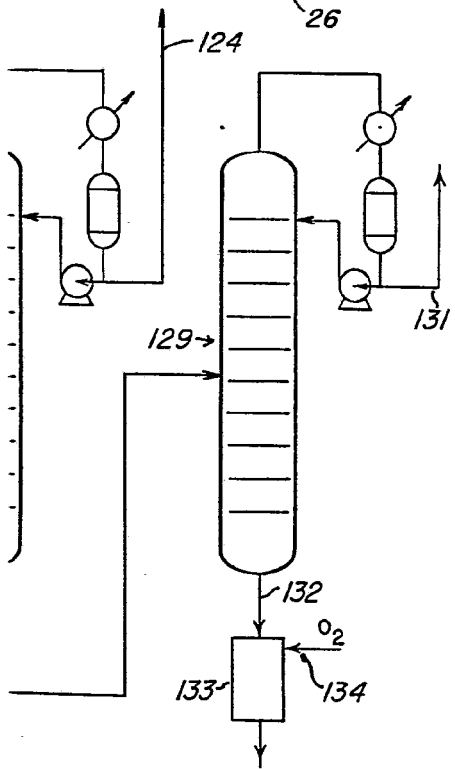


Fig. 1.



Alberto de Eizaburu
Per Poder