

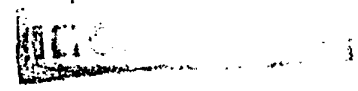


-5 JUN

427421

P. - 57.947

File: P/2423.62



CO7C

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de THE LUMMUS COMPANY

entidad norteamericana

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

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN PRODUCTO DE CLORACION DE ETILENOS TRICLORADOS, ETILENOS PERCLORADOS O MEZCLAS DE LOS MISMOS"

(Clase Internacional CO7c)

25.6.74



-5

La presente invención está encaminada a un tratamiento de corrientes residuales y, más particularmente con el tratamiento de corrientes residuales de hidrocarburo de  $C_2$  clorado. Todavía con mayor particularidad, la presente invención está encaminada a la producción de tricloroetileno y/o percloroetileno a partir de corrientes residuales de hidrocarburo de  $C_2$  clorado.

Varias operaciones químicas producen corrientes residuales de hidrocarburos clorados. De esta manera por ejemplo, en la producción de cloruro de vinilo tanto así como del 4 al 8 por ciento de la producción está principalmente en la forma de una corriente residual de hidrocarburo de  $C_2$  clorado que consiste de cloruro de etilo, dicloroetilenos, dicloroetanos, tricloroetanos, tricloroetileno, tetracloroetanos e hidrocarburos de  $C_2$  clorados más pesados. Por lo general, dichas corrientes residuales se desechan mediante combustión a fin de convertir los valores de cloro contenidos en cloruro de hidrógeno, que puede neutralizarse o recuperarse como un ácido o en una forma anhídrida.

Los procedimientos anteriormente citados por lo general constituyen un desperdicio ya que los valores de cloro no son directamente utilizables y todos los valores de hidrocarburo se pierden.

Un objeto de la presente invención es proporcionar

25 JUL. 

un procedimiento nuevo y mejorado para tratar las corrientes residuales que contienen hidrocarburos de  $C_2$  clorados.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento nuevo y mejorado para producir productos valiosos a partir de dichas corrientes residuales.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un procedimiento nuevo y mejorado para producir tricloroetileno y/o percloroetileno a partir de corrientes residuales que contienen hidrocarburos de  $C_2$  clorados.

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

La figura 1 es un diagrama de flujo esquemático simplificado de la porción de reacción de una modalidad de la presente invención;

La figura 2 es una diagrama de flujo esquemático simplificado de la sección de recuperación de la modalidad de la figura 1.

Los objetos de la presente invención se logran ampliamente, en un aspecto, produciendo tricloroetileno y/o percloroetileno de una corriente residual de hidrocarburo de  $C_2$  clorado. De conformidad con la presente invención, la corriente residual de hidrocarburo de  $C_2$  clorado se fracciona para recuperar los componentes del hidroccloruro de



C<sub>2</sub> clorado que pueden convertirse en tricloroetileno y/o percloroetileno. Toda o una porción de dichos componentes recuperados se ponen en contacto en una zona de cloración, con cloruro de hidrógeno, cloro o una mezcla de los mismos, y una mezcla fundida de los cloruros valentes superiores o inferiores, de un metal multivalente y el oxiclورو del metal para producir un efluente de cloración que contiene como el producto de reacción tricloroetileno y/o percloroetileno. El efluente de cloración incluye también hidrocarburos de C<sub>2</sub> clorados y que pueden convertirse en tricloroetileno y/o percloroetileno con todos o una porción de dichos componentes, haciéndose recircular hacia la zona de cloración.

Todos o una porción de los componentes de hidrocarburo clorado, presentes en la corriente residual y el efluente de cloración que no se hacen recircular hacia la zona de cloración pueden quemarse para recuperar los valores de cloro de los mismos, como cloro y/o cloruro de hidrógeno. Los valores de cloro pueden recuperarse del efluente de combustión, poniendo en contacto el efluente con la fusión desde la zona de cloración, poniéndose también la solución en contacto con oxígeno para generar oxiclورو. La fusión que tiene valores de cloro aumentados y que contiene oxiclورو, se hace recircular hacia la zona de cloración.

Por lo tanto, de conformidad con la presente inven-

1-5 JUL 1964

ción, pueden producirse ya sea tricloroetileno, percloroetileno o tanto tricloroetileno como percloroetileno como el producto de reacción a partir de una corriente residual de hidrocarburo de  $C_2$  clorado.

5                   La fusión contiene un cloruro de un metal multivalente; es decir, un metal que tiene más de un estado de valencia positivo, tal como manganeso, hierro, cobre, cobalto y cromo, de preferencia cobre. En el caso de cloruros de metal multivalente de temperatura de fusión más elevada, tales como los cloruros de cobre, se añade un agente reductor 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 multivalente, es decir, un metal que tiene sólo un estado de valencia positivo, al cloruro de metal multivalente para formar una mezcla de sal fundida que tiene una temperatura de fusión reducida. Los cloruros de metal univalentes de preferencia son cloruros de metal alcalino, tales como cloruro de potasio y de litio en particular, pero  
10  
15  
20  
25                   quedará comprendido que puedan 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 agente reductor de la temperatura de fusión de cloruro de metal, se añade en cualquier cantidad suficiente para mantener la mezcla de sal



-5 JUL

como una fusión a las temperaturas de 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 260° C. En el

5 caso de una mezcla de metal 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 de aproximadamente 30 por ciento en peso de cloruro de potasio, siendo el resto cloruro de

10 cobre. Debe quedar comprendido, sin embargo, que en algunos casos, la fusión del catalizador puede tener una temperatura de fusión más elevada de 260° C., con la condición de que el catalizador permanezca en la forma de la fusión a través de los pasos de tratamiento. Quedará además

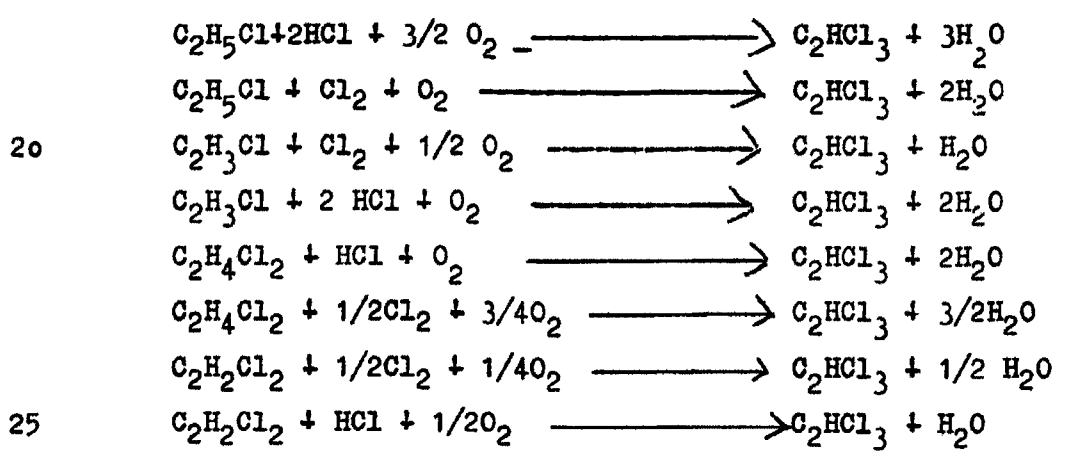
15 comprendido, que la fusión puede contener una mezcla de cloruros de metal multivalente, u otros activadores de la reacción. Debe también quedar comprendido que en algunos casos, el cloruro de metal puede mantenerse como una fusión sin la adición de un haluro de metal univalente.

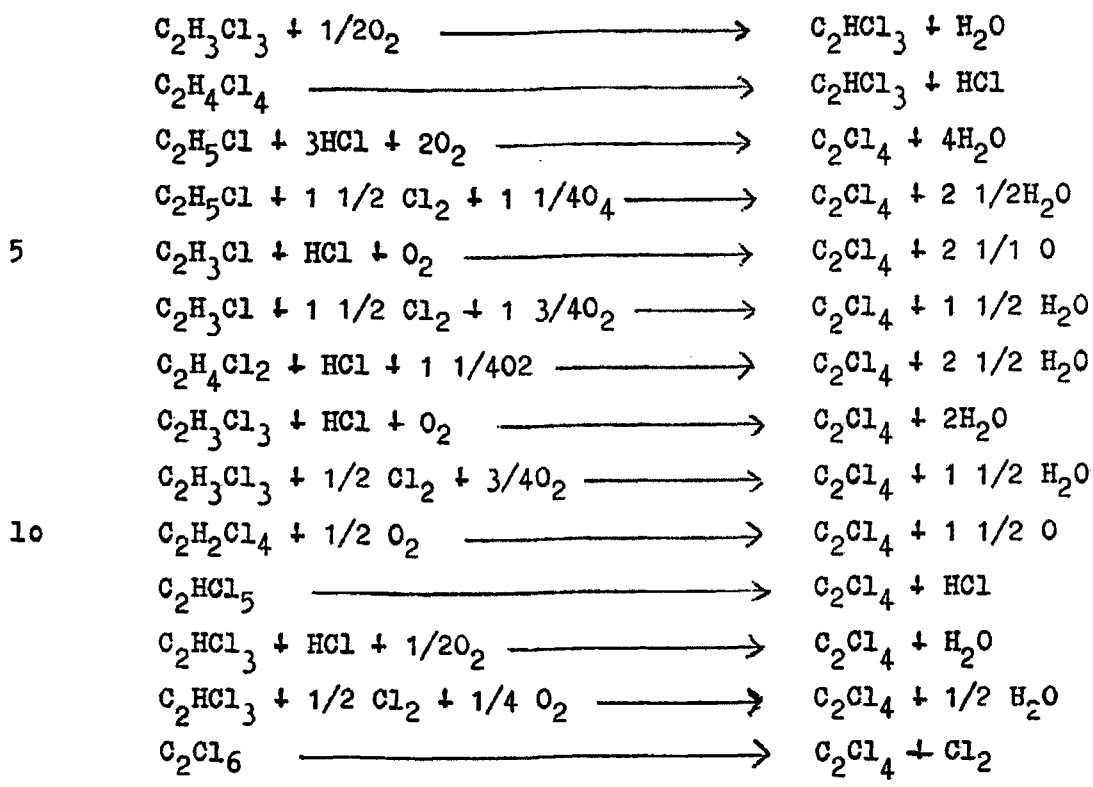
20 La corriente residual de hidrocarburo de C<sub>2</sub> clorado contiene hidrocarburos clorados residuales, que son convertibles en tricloroetileno y/o percloroetileno, siendo dichos componentes uno o más de los siguientes: hidrocarburos de C<sub>2</sub> monoclorados (cloruro de vinilo y cloruro

25 de etilo); hidrocarburos de C<sub>2</sub> diclorados (dicloroetanos



y dicloroetilenos); hidrocarburos saturados de C<sub>2</sub> triclo-  
rados (tricloroetanos), percloroetanos, pentacloroetano  
y hexacloroetano. Una corriente residual que se recupera  
de una planta de cloruro de vinilo típica, puede contener  
5 todos los componentes anteriormente especificados, en dis-  
tintas proporciones. De conformidad con la presente inven-  
ción todos los componentes o una porción de los componentes  
(algunos de los componentes pueden recuperarse como un  
producto separado si hay mercado disponible o si se queman  
10 tal y como se describirá a continuación) se introducen en  
una zona de reacción de cloración (la zona de reacción se  
denomina una zona de reacción de cloración, aún cuando pue-  
den también llevarse a cabo en la misma, la deshidrogena-  
ción, deshidrocloración y descloración) para convertirse  
15 en tricloroetileno y/o percloroetileno, tal y como se re-  
presenta parcialmente mediante las siguientes ecuaciones  
totales:





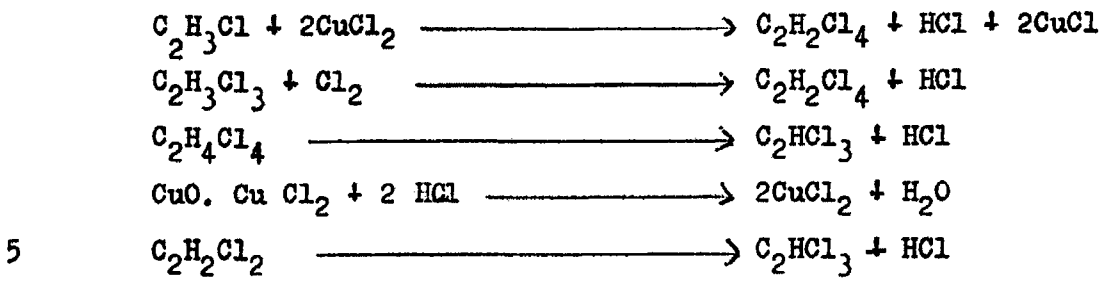
15

Por lo tanto, en presencia de la mezcla fundida anteriormente descrita, los hidrocarburos de C<sub>2</sub> clorados residuales se cloran, deshidrogenan, descloran o deshidrocloran, para producir tricloroetilenos y/o percloroetilenos.

20

La secuencia de reacción que se efectúa en la zona de cloración, para una reacción de cloración típica, usando tricloroetano y cloruros de cobre, como ejemplos representativos, se cree que está representada mediante las siguientes ecuaciones:

25



10 Los requisitos de oxígeno para el procedimiento se proporcionan poniendo en contacto la fusión, en una zona de reacción de oxidación separada, con oxígeno molecular, por lo general en la forma de aire, tal y como se representa mediante la siguiente ecuación, usando cloruro de cobre como un ejemplo representativo:



15 De esta manera, los requisitos de oxígeno para el procedimiento se proporcionan sin contacto directo entre el oxígeno y la corriente de alimentación.

20 La zona de reacción de cloración por lo general se hace funcionar a temperatura de aproximadamente 371° C., a aproximadamente 649° C., de preferencia de aproximadamente 398° C., a aproximadamente 538° C., aún cuando pueden emplearse temperaturas más bajas, v.gr., de aproximadamente 301° C., y a presiones de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 atmósferas. La alimentación y la fusión por lo

25 general se ponen en contacto en contracorriente, de prefe-



5 rencia con la alimentación como una fase de vapor continua, a tiempos de permanencia de aproximadamente 1 a aproximadamente 60 segundos, aún cuando pueden emplearse tiempos de permanencia más prolongados. El cloro y/o el cloruro de nitrógeno por lo general se introducen en la zona de cloración en proporciones más o menos estequiométricas a fin de eliminar esencialmente la presencia de los mismos en el efluente (el efluente contiene cantidades de equilibrio de cloruro de hidrógeno).

10 Las sales fundidas preferidas son los cloruros de cobre con las mezclas fundidas preferidas, conteniendo por lo general de aproximadamente 20 por ciento a aproximadamente 40 por ciento en peso de cloruro de potasio como el agente reductor de la temperatura de fusión.

15 El contenido de cloruro cúprico de la fusión por lo general es por lo menos aproximadamente de 20 por ciento en peso de la fusión y por lo general de aproximadamente 30 por ciento a aproximadamente 40 por ciento en peso, al fin de proporcionar una cantidad suficiente de cloruro cúprico para las distintas reacciones. Sin embargo, debe quedar comprendido que pueden también emplearse cantidades menores de cloruro cúprico aumentando la temperatura de reacción y el tiempo de permanencia. El oxígeno molecular de preferencia se introduce en la zona de reacción de oxidación en una cantidad y a un régimen de manera tal como

20

25



-5.101-

5 para proporcionar una mezcla de sal fundida que contiene de aproximadamente 0,5 por ciento a aproximadamente 5,5 por ciento, de preferencia de aproximadamente 1 por ciento a aproximadamente 3 por ciento, todo ello en peso, de oxiclорuro de cobre.

10 El efluente de la zona de cloración contiene, además del tricloroetileno y/o percloroetileno, componentes tal y como se ha descrito en lo que antecede, que son convertibles en tricloroetileno y/o percloroetileno. De conformidad con la presente invención, dichos componentes se recuperan del efluente de cloración y todos o una porción de los mismos, se hacen recircular hacia la zona de cloración para la producción de tricloroetileno y/o percloroetileno adicionales.

15 La corriente residual y el efluente de cloración por lo general también contienen componentes de hidrocarburo clorado que no se convierten en tricloroetileno y/o percloroetileno y dichos componentes, en el caso en donde se desea únicamente tricloroetileno como el producto de  
20 reacción siendo hidrocarburos de C<sub>2</sub> clorados más pesados que los percloroetanos (el término "más pesado" significa que el componente tiene una temperatura de ebullición que es más elevada que la temperatura de ebullición de los percloroetanos) tal como pentacloroetano, hexacloroetano  
25 e hidrocarburos clorados que contienen más de dos átomos



ES

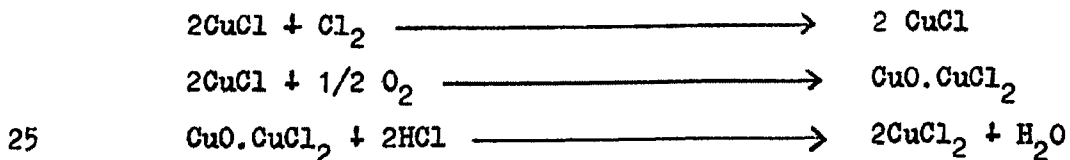
de carbono, de acuerdo con la presente invención, todos o una porción de dichos componentes de hidrocarburo de  $C_2$  clorados más pesados (algunos de dichos componentes más pesados pueden recuperarse como el subproducto si hay un mercado disponible) se queman para recuperar los valores de cloro de los mismos, tales como cloro y/o cloruro de hidrógeno. En el caso en donde el percloroetileno es el producto de reacción deseado, los hidrocarburos clorados que contienen más de dos átomos de carbono pueden quemarse para recuperar los valores de cloro. Debe también quedar comprendido que en algunos casos, cuando están presentes en cantidades pequeñas, los componentes que se convertirían en tricloroetileno y/o percloroetileno pueden quemarse en vez de recuperarse y hacerse recircular a la zona de cloración. La combustión puede efectuarse a través de una amplia escala de condiciones con la temperatura de combustión siendo por lo general de aproximadamente  $538^{\circ}C.$ , a aproximadamente  $1669^{\circ}C.$ , y siendo la presión por lo general de aproximadamente una a aproximadamente 30 atmósferas. Los requisitos del oxígeno molecular para la combustión por lo general se proporcionan como aire con el oxígeno estando por lo general presente en una cantidad para proporcionar por lo menos aproximadamente un mol de oxígeno por átomo de carbono, y una cuarta parte de un mol por átomo de hidrógeno. En algunos casos, a fin de mantener las



condiciones de combustión deseadas, se añade combustible a la alimentación de combustión y en dichos casos, debe estar presente una cantidad suficiente de oxígeno para llenar los requisitos de oxígeno del combustible. El efluente de la combustión que se incluye además de cloruro de hidrógeno y/o cloro, vapor de agua, óxido de carbono (monóxido de carbono y/o dióxido de carbono) y nitrógeno se trata luego para recuperar los valores de cloro.

Debe ser fácilmente evidente que las condiciones anteriormente citadas son únicamente ilustrativas, y que las condiciones óptimas varían con la elección de dichas condiciones óptimas, quedando dentro del alcance de aquellos expertos en el ramo de las enseñanzas presentes.

El cloro y/o el cloruro de hidrógeno se recuperan del efluente de combustión en la zona de reacción de oxidación poniendo en contacto el efluente y un gas que contiene oxígeno molecular con una fusión que contenga un cloruro de metal multivalente, tanto en el estado de valencia más elevado como más bajo, con las distintas reacciones, usando cobre como un metal multivalente representativo, siendo representado mediante las siguientes ecuaciones:





El contacto del efluente de combustión con la fusión y el gas que contiene oxígeno, da por resultado la absorción selectiva del cloro y/o el cloruro de hidrógeno del efluente de combustión, que resulta en un aumento del valor de cloro de la fusión; es decir, la fusión se enriquece en cloruro cúprico.

El contacto en la zona de reacción de oxidación por lo general se efectúa a temperaturas de aproximadamente 316° C. a aproximadamente 482° C., (aún cuando pueden emplearse temperaturas más elevadas, v.gr., hasta de aproximadamente 649° C. pero por lo general no se prefieren como resultado de la absorción de oxígeno insatisfactoria mediante la fusión) presiones de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 atmósferas, y tiempos de permanencia de aproximadamente 1 a aproximadamente 60 segundos, aún cuando pueden emplearse también tiempos de permanencia más prolongados. El contacto de preferencia se efectúa de una manera en contracorriente con el efluente de combustión y el gas que contiene oxígeno como una fase de vapor continua.

Los requisitos de oxígeno para absorber el cloruro de hidrógeno de la fusión pueden suministrarse a la reacción, ya sea desde una fuente externa o efectuando la combustión de los hidrocarburos clorados con un exceso de oxígeno, mediante lo cual el oxígeno molecular para la reac-

ción se proporciona con el efluente de combustión. La fusión de la zona de reacción de oxidación debe emplearse en la zona de reacción de cloración y, por lo tanto, tal y como se ha descrito en lo que antecede, la fusión que se  
5 retira de la tercera zona de reacción contiene también oxiclorigen. Por lo tanto, el oxígeno que se proporciona hacia la zona de reacción de oxidación es en una cantidad suficiente para efectuar tanto la recuperación del clorigen de hidrógeno desde el efluente de combustión como para proporcionar una producción neta de oxiclorigen para usarse en  
10 el reactor de cloración.

Debe ser evidente de las secuencias de reacción anteriormente citadas, que la fusión que contiene el clorigen de metal multivalente en algunos casos, participa en  
15 la secuencia de reacción y consecuentemente no se comporta sólo como un catalizador. De esta manera por ejemplo, la fusión funciona para transferir el oxígeno y como debe ser evidente de las ecuaciones anteriormente mencionadas, debe producirse una cantidad suficiente de oxiclorigen para proporcionar los requisitos de oxígeno para las reacciones, siendo mayores dichos requisitos para el clorigen de hidrógeno en comparación con el clorigen.  
20

La fusión, además de funcionar como un reactivo y/o un catalizador es un regulador de temperatura. Por  
25 lo tanto, la fusión circulante tiene una gran capacidad



de absorción, térmica, impidiendo de esta manera que se escape la reacción durante los pasos de cloración exotérmica, y contacto de oxígeno. El calor de la reacción absorbido puede emplearse tanto para calentar los distintos reactivos hasta la temperatura de reacción como para suministrar calor para la deshidrocloración, endotérmica. Debe ser evidente, sin embargo, que si se requiere calentamiento o enfriamiento adicionales, dicho calentamiento o enfriamiento puede suministrarse desde una fuente externa.

10

De conformidad con una modalidad de la invención, sólo se recuperan los tricloroetilenos como el producto de reacción. En dicha modalidad, el percloroetileno y los componentes clorados más pesados que el tetracloroetano pueden quemarse para recuperar de los mismos, los valores de cloro.

15

De conformidad con otra modalidad, el tricloroetileno y el percloroetileno pueden recuperarse como un producto de reacción, en cuyo caso los hidrocarburos de  $C_2$  clorados restantes más pesados que el tetracloroetano pueden hacerse recircular para convertirse en los productos anteriormente citados o quemarse.

20

De conformidad con una modalidad adicional, solamente puede recuperarse el percloroetileno como el producto de reacción, en cuyo caso el tricloroetileno también se

25



hace circular para convertirse finalmente en percloroetileno.

De conformidad con todavía otra modalidad, el 1,1,1-tricloroetano puede también recuperarse como un producto de reacción, tanto de la corriente residual como del efluente, desde la zona de cloración.

De conformidad con una modalidad preferida adicional, pueden añadirse etano y/o etileno como la alimentación nueva a la zona de cloración para la producción de tricloroetileno y cualesquiera de los otros hidrocarburos de C<sub>2</sub> clorados adicionales, tales como 1,1,1-tricloroetano y/o percloroetileno que van a recuperarse como un producto.

Por lo tanto, como será evidente de la descripción que antecede, debe utilizarse eficazmente una corriente residual que contiene hidrocarburos de C<sub>2</sub> clorados para producir tricloroetileno y en algunos casos, otros productos valiosos. De conformidad con la presente invención esencialmente todos los valores de cloro y los valores de hidrocarburo presentes en la corriente residual se convierten en un producto valioso.

La invención se describirá ahora adicionalmente con referencia a las modalidades de la misma que se han ilustrado en los dibujos que se acompañan. Quedará comprendido, sin embargo que el alcance de la invención no debe



limitarse mediante las mismas. Debe además quedar comprendido que las sales de cloruro de cobre fundida 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 se usan bombas para transportar las sales fundidas, deben también protegerse. Las sales fundidas, sin embargo, de preferencia se transfieren entre los reactores mediante el uso de elevación por bombeo de gas, tal y como es ya conocido en el ramo.

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 introducen en la parte superior de la porción de reacción de un recipiente de oxidación 11, que se mantiene tal y como se describe en lo que antecede, a temperaturas y presiones apropiadas para oxidar la sal fundida. Un efluente de combustión en la línea 12a que se obtiene tal y como se describirá a continuación, que contiene cloruro de hidrógeno y cloro, óxido de carbono, vapor de agua, nitrógeno y opcionalmente también oxígeno molecular, se introduce en el recipiente 11. Un gas que contiene oxígeno comprimido tal como aire, si se requiere (en caso de que el efluente de combustión no incluya una cantidad suficiente de oxígeno) en la línea 12, se introduce hacia el fondo



5 del recipiente 11 y se hace pasar junto con el efluente de combustión en contacto de contracorriente, con la sal fundida descendente dando por resultado la oxidación de la sal para producir oxícloruro de cobre con la evolución simultánea de calor y la recuperación del cloruro de hidrógeno y del cloro desde el efluente de combustión resultando en un aumento neto en el contenido de cloruro cúprico en la fusión.

10 Un gas efluente, esencialmente exento de cloro y/o cloruro de hidrógeno (el gas contiene cantidades de equilibrio de los mismos), se levanta hacia la parte superior del recipiente 11, en donde el gas efluente se combina con el gas de elevación, tal y como se describirá a continuación, que se introduce a través de la línea 13. El gas  
15 efluente se pone en contacto directamente en la parte superior del recipiente 11, con una rociadura de líquido de enfriamiento rápido, en particular, cloruro de hidrógeno acuoso, que se introduce a través de la línea 14, para enfriar el gas efluente y de esta manera eliminar cualquier  
20 cantidad de sales vaporizadas y retenidas del mismo. El gas efluente que contiene ahora el líquido de enfriamiento rápido vaporizado, se retira del recipiente 11 a través de la línea 15 y se introduce en la torre de enfriamiento rápido de contacto directo 16, de un tipo que se conoce en  
25 el ramo, en donde el gas efluente se enfría mediante con-



tacto directo con un líquido de enfriamiento rápido 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 rápido vaporizado desde el gas efluente.

5

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 enfriar rápidamente el gas efluente en el recipiente 11.

10

Una segunda porción del líquido de enfriamiento rápido, se hace pasar a través de la línea 19, que contiene un enfriador 21 para introducirse en la torre de enfriamiento rápido 16, a través de la línea 17.

15

Un gas efluente se retira de la torre de enfriamiento rápido 16 a través de la línea 22 y una porción del mismo se purga a través de la línea 23. La porción restante del gas efluente 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 usarse como un gas de elevación para transportar la sal fundida tal y como se describirá a continuación.

20

25

La sal fundida, contiene ahora oxiclорuro de cobre, y se retira desde el fondo del recipiente 11, a través de la línea 31 y se levanta mediante el gas de elevación en la línea 25, hacia un recipiente de separación 32,



-5 JUL

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, retirándose a través de la línea  
5 35, y combinándose con el gas de elevación desde el reactor  
de oxidación para introducirse en la porción de enfriamien-  
to rápido del recipiente 11 a través de la línea 13.

La sal fundida que contiene cloruro cúprico,  
cloruro cuproso, oxiclорuro de cobre y el agente reductor  
10 de la temperatura de fusión de cloruro de potasio desde  
el separador 32, en la línea 34, se introduce dentro del  
recipiente de reacción 33.

Se introduce cloro y/o cloruro de hidrógeno de  
alimentación hacia la parte inferior del reactor de reac-  
15 ción 33, a través de la línea 43. Una alimentación de hi-  
drocarburo de  $C_2$  clorado, de preferencia consistede uno  
o más de los siguientes componentes: hidrocarburos de  $C_2$   
monoclorados, hidrocarburos de  $C_2$ , diclorados, hidrocar-  
buros de  $C_2$  saturados, triclorados y tetracloroetanos, se  
20 introduce en el recipiente de reacción 33 a través de la  
línea 46. La alimentación de hidrocarburo de  $C_2$  clorado  
consiste de una alimentación nueva recuperada de una co-  
rriente residual y componentes de recirculación, tal y  
como se describirá a continuación.

25 El recipiente de reacción 33 se hace funcionar



a las condiciones que se describen en lo que antecede, para efectuar la deshidrogenación, cloración y deshidrocloración de los distintos componentes del hidrocarburo de  $C_2$  clorado para producir tricloroetileno.

5 Un efluente que contiene tricloroetileno y además hidrocarburos de  $C_2$  monoclorados, hidrocarburos de  $C_2$  diclorados, etanos triclorados, percloroetileno, etanos perclorados, hidrocarburos de  $C_2$  clorados más pesados que  
10 de cloruro de hidrógeno (generalmente cantidades de equilibrio) se pone en contacto directamente en la parte superior del recipiente 33 con una rociadura de líquido de enfriamiento rápido, en particular uno o más de los hidrocarburos clorados que se producen en el recipiente de reacción 33, y se introducen a través de la línea 53, para  
15 enfriar el gas efluente y de esta manera eliminar las sales vaporizadas y retenidas desde el mismo.

El gas efluente, que ahora contiene el líquido de enfriamiento rápido vaporizado se retira del recipiente  
20 33 a través de la línea 54 y se introduce en una sección de separación y recuperación (figura 2) para la recuperación de los distintos componentes.

Se retira una sal fundida del fondo del reactor 23 a través de la línea 61 y se levanta mediante el gas  
25 de elevación en la línea 26 hacia un recipiente de sepa-



5 ración 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 dentro del 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 introducirse en la parte superior de la sección de enfriamiento rápido del recipiente 11 a través de la línea 13.

10 Haciendo ahora referencia a la figura 2, el efluente de reacción en la línea 54, se introduce en la zona de pretratamiento 110 para separar el agua y el cloruro de hidrógeno de la misma, tal y como es bien sabido en el ramo. Además, el hidrocarburo clorado que va a usarse como el líquido de enfriamiento rápido se recupera de la misma, y se hace recircular a través de la línea 53.

15 Una corriente de hidrocarburo clorado seca en la línea 122, se combina con una corriente residual que contiene hidrocarburos de  $C_2$  clorados como la alimentación neta en la línea 123. La corriente residual en la línea 123 tal y como se ha descrito en lo que antecede, contiene uno o más de los siguientes componentes: hidrocarburos de  $C_2$  mono-, di-, tri-, tetra-, penta- y hexa-clorados y por lo general una mezcla de todos los citados componentes.

25 La corriente combinada en la línea 124 se intro-

-5 JUL 1954



duce en una columna de destilación fraccionada 125 que se hace funcionar a temperaturas y presiones para recuperar, como un producto superior, los componentes más ligeros que el tricloroetileno, en particular uno o más de los siguientes: hidrocarburos de  $C_2$  monoclorados, hidrocarburos de  $C_2$  diclorados y 1,1,1-tricloroetano. El material de parte superior se retira de la columna 125 a través de la línea 126 y se hace recircular hacia el reactor 33 a través de la línea 46.

10 Un residuo que consiste de tricloroetileno y componentes más pesados se retira de la columna 124 a través de la línea 127 y se introduce en la columna de destilación fraccionada 128 que se hace funcionar a una temperatura y a una presión como para recuperar el tricloroetileno como un producto superior. El tricloroetileno se retira como el producto de reacción neto de la columna 128 a través de la línea 129.

15 Un residuo que consiste de los componentes más pesados que el tricloroetileno se retira de la columna 128 a través de la línea 131 y se introduce en la columna de destilación fraccionada 132 que se diseña y se hace funcionar para recuperar los componentes más ligeros que el percloroetileno como un producto superior en particular el 1,1,2-tricloroetano. Un producto superior de los componentes más ligeros que el percloroetileno se retira

20

25

15 JUL 1974



de la columna 132, a través de la línea 133 y se hace recircular hacia el reactor 33, a través de la línea 46.

Un residuo que consiste de percloroetileno y componentes más pesados, en particular percloroetileno, tetracloroetanos, hidrocarburos de  $C_2$  clorados que contienen 5 o más átomos de cloro e hidrocarburos clorados que contienen más de dos átomos de carbono, si está presente, se retira de la columna 132 a través de la línea 134. La corriente residual contiene los componentes que son potencialmente convertibles en tricloroetileno, a saber percloroetileno, tetracloroetanos, pentacloroetano y hexacloroetano. La utilización de esta corriente residual, depende de la economía para recuperar los distintos componentes.

De conformidad con un procedimiento preferido en donde el percloroetileno va a recuperarse como el producto de reacción, el residuo en la línea 134 se introduce en una columna de destilación fraccionada 135 diseñada y que se hace funcionar para recuperar el percloroetileno como un producto superior. Un producto superior que consiste de percloroetileno se retira, como un producto de reacción, desde la columna 135 a través de la línea 136.

Un residuo, que consiste de los componentes más pesados que el percloroetileno, se retira de la columna 135 a través de la línea 137 y se introduce en la columna de destilación fraccionada 138 diseñada y que se hace fun-

25.6.74



cionar para recuperar los tetracloroetanos como un producto superior. El producto superior de tetracloroetano recuperado en la línea 140 se hace recircular hacia el reactor 33 a través de la línea 46.

5                   Un residuo que consiste de los componentes más pesados que los tetracloroetanos se retira de la columna 138 a través de la línea 139 y se introduce en una zona de combustión 141, junto con un gas que contiene oxígeno en la línea 142, para efectuar la combustión tal y como se ha descrito en lo que antecede. Un efluente de combustión que contiene cloruro de hidrógeno y cloro, se retira a través de la línea 12a y se introduce en el reactor 11, tal y como se ha descrito en lo que antecede, para recuperar los valores de cloro del mismo.

10

15                   Debe quedar comprendido que en el caso en donde el percloroetileno no es deseable como un producto de reacción, y el tetracloroetano no está presente en una cantidad como para justificar económicamente la recuperación del mismo, el residuo en la línea 134 puede hacerse pasar directamente hacia la zona de combustión. De manera semejante, en el caso en donde el percloroetileno se recupera como un producto y el tetracloroetano no está presente en cantidades para justificar la recuperación del mismo, el residuo en la línea 137 puede hacerse pasar hacia la zona de combustión.

20

25



Debe también quedar comprendido que los hidrocarburos de  $C_2$  clorados más pesados que el etano 1,1,2-triclorado, además de los tetracloroetanos, es decir, el percloroetileno, penta- y hexa-cloroetanos son también  
5 potencialmente convertibles en tricloroetileno y consecuentemente, uno o más de dichos componentes en algunos casos, podría hacerse recircular hacia el reactor 33.

Son posibles dentro del espíritu y alcance de la presente invención, numerosas modificaciones y varia-  
10 ciones de la modalidad descrita en lo que antecede. De esta manera por ejemplo, podría proporcionarse una sección de recuperación separada para la corriente residual y el efluente de cloración en vez de combinar las dos corrientes, tal y como se ha descrito con particularidad.

15 Como una modificación adicional, el etano y/o etileno pueden introducirse como una alimentación nueva hacia la zona de cloración. En dicha modificación, la corriente de recirculación, también contendría etano y/o etileno.

20 Como una modificación adicional, el 1,1,1-tricloroetano puede recuperarse como un producto de co-reacción. En dicha modificación, la columna 125 se hace funcionar para recuperar los componentes más ligeros que el 1,1,1-tricloroetano, como un producto superior y si se requiere  
25 una columna adicional para separar el 1,1,1-tricloroetano,



como un producto superior desde el tricloroetileno y los componentes más pesados.

Como una modificación todavía adicional, el percloroetileno puede recuperarse como el único producto  
5 de reacción. En dicha modalidad, las torres 128 y 132 pueden eliminarse y la torre 125 se diseña y hace funcionar para recuperar los componentes más ligeros que el percloroetileno, como un producto superior para hacerse recircular hacia el reactor 33. El residuo de la torre 125 se  
10 introduce en la torre 135 en donde se recupera el percloroetileno como un producto superior. El residuo de la torre 135 puede quemarse o introducirse en la torre 138 para recuperar los tetracloroetanos y además, si es económicamente justificado, los pentacloroetanos y hexacloroetanos  
15 para hacerse recirculación al reactor 33. Los hidrocarburos clorados restantes, luego pueden someterse a combustión para recuperar los valores de cloro, tal y como se ha descrito en lo que antecede.

Las modificaciones anteriormente citadas y otras  
20 serán evidentes para aquellas personas expertas en el ramo de las enseñanzas presentes.

La presente invención es particularmente ventajosa, ya que las corrientes residuales de hidrocarburo de  $C_2$  clorado, tales como aquellas producidas en los procedimientos convencionales para producir cloruro de vinilo,  
25



pueden utilizarse para la producción de productos valiosos, mientras que si se reduce al mínimo la pérdida de valores de cloro y de hidrocarburo.

De conformidad con el procedimiento preferido,  
5 el tricloroetileno y el percloroetileno se recuperan como productos netos con tetracloroetano e hidrocarburos de  $C_2$  clorados, más ligeros que el etileno perclorado que está presente en la corriente residual y el efluente de cloración se hace recircular hacia la zona de cloración y los  
10 hidrocarburos clorados más pesados que los etanos tetraclorados se queman para recuperar los valores de cloro, tal y como se ha descrito en lo que antecede.

Son posibles numerosas modificaciones y variaciones de la presente invención, de acuerdo con las enseñanzas dadas a conocer y por lo tanto, dentro del alcance  
15 de las cláusulas anexas, la invención puede llevarse a la práctica de otra manera que no sea aquella particularmente descrita.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 20 de junio de  
20 1.973 con el número 371.613, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



## REIVINDICACIONES

5

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 siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento para producir un producto de cloración de etilenos triclorados, etilenos perclorados o mezclas de los mismos, que comprende: (a) recuperar de una corriente residual que contiene hidrocarburos de  $C_2$  clorados, el producto de cloración y los hidrocarburos clorados de  $C_2$  residuales, convertibles en el producto de cloración; (b) poner en contacto en una zona de reacción, por lo menos una porción de los hidrocarburos de  $C_2$  clorados, convertibles en el producto de cloración con un agente de cloración de cloruro de hidrógeno, cloro o mezclas de los mismos, y una mezcla fundida que consiste de cloruros de valencia más elevada y más baja de un metal multivalente y el oxiclорuro del metal para producir un efluente de reacción que contiene el producto de cloración e hidrocarburos de  $C_2$  clorados convertibles en el producto de cloración; (c) recuperar el producto

15

20

25

25.6.74

- 30 -

-5 JUN 1974

de cloración del efluente de reacción; y (d) recuperar del efluente de reacción y hacer recircular hacia el paso (b) por lo menos una porción de los hidrocarburos de  $C_2$  clorados convertibles en el producto de cloración.

5                    2º.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1ª, en donde los hidrocarburos de  $C_2$  clorados que no sean el producto de cloración más ligeros que el percloroetileno presente en la corriente residual y el efluente de reacción, se hacen pasar hacia el paso (b).

10                   3º.- Un procedimiento de conformidad con las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en donde la mezcla fundida consiste de cloruro cúprico, cloruro cuproso y oxiclóruo de cobre.

15                   4º.- Un procedimiento de conformidad con cualesquiera de las reivindicaciones que anteceden, en donde se emplean etileno, etano o mezclas de los mismos, en el paso (b)

20                   5º.- Un procedimiento de conformidad con lo reivindicado en cualesquiera de las reivindicaciones que antecede, en donde el 1,1-tricloroetano presente en la corriente residual y el efluente de reacción se recupera como un producto.

25                   6º.- Un procedimiento de conformidad con lo reivindicado en cualesquiera de las reivindicaciones que anteceden, en donde la fuente de reacción y la corriente

25.6.74





residual se combinan antes de los pasos de recuperación y los hidrocarburos de  $C_2$  clorados residuales convertibles en el producto de cloración y los hidrocarburos de  $C_2$  clorados convertibles en el producto de cloración producido en la zona de reacción se recuperan como una corriente combinada para hacerse pasar hacia la zona de reacción.

7<sup>a</sup>.- Un procedimiento de conformidad con lo reivindicado en cualesquiera de las reivindicaciones que anteceden, en donde la mezcla fundida de la zona de reacción se hace pasar hacia una zona de oxidación en donde la mezcla fundida se pone en contacto con oxígeno molecular, para generar el oxiclорuro y la mezcla fundida que contiene el oxiclорuro se hace pasar hacia la zona de reacción.

8<sup>a</sup>.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 7<sup>a</sup>, en donde los componentes de hidrocarburo clorado pesados que son más pesados que el tetracloroetano se recuperan del efluente de reacción y de la corriente residual, quemándose los componentes del hidrocлoruro clorado pesado, para producir un efluente de combustión que se introduce en la zona de oxidación para recuperar desde el mismo los valores de cloro.

9<sup>a</sup>.- Un procedimiento de conformidad con lo reivindicado en cualesquiera de las reivindicaciones que anteceden, en donde el producto de cloración es de tricloroetilenos y percloroetileno, con hidrocarburos de  $C_2$  clorados

25.6.74

-5  
-5



que no sean el producto de cloración, que son más ligeros que el pentacloroetano, pudiéndose recuperar de la corriente residual y del efluente de reacción y pudiéndose hacer pasar hacia la zona de reacción.

5                    10ª.- Un procedimiento para producir un producto de cloración de etilenos triclorados, etilenos perclorados o mezclas de los mismos.

10                    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.

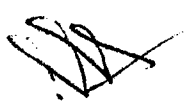
Esta Memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

-5 JUL. 1974

P. A. Alberto de Elizaburu  
*Arta*

25.6.74  
MTR/.



-5  
MAY 1974  
U.S. PATENT OFFICE

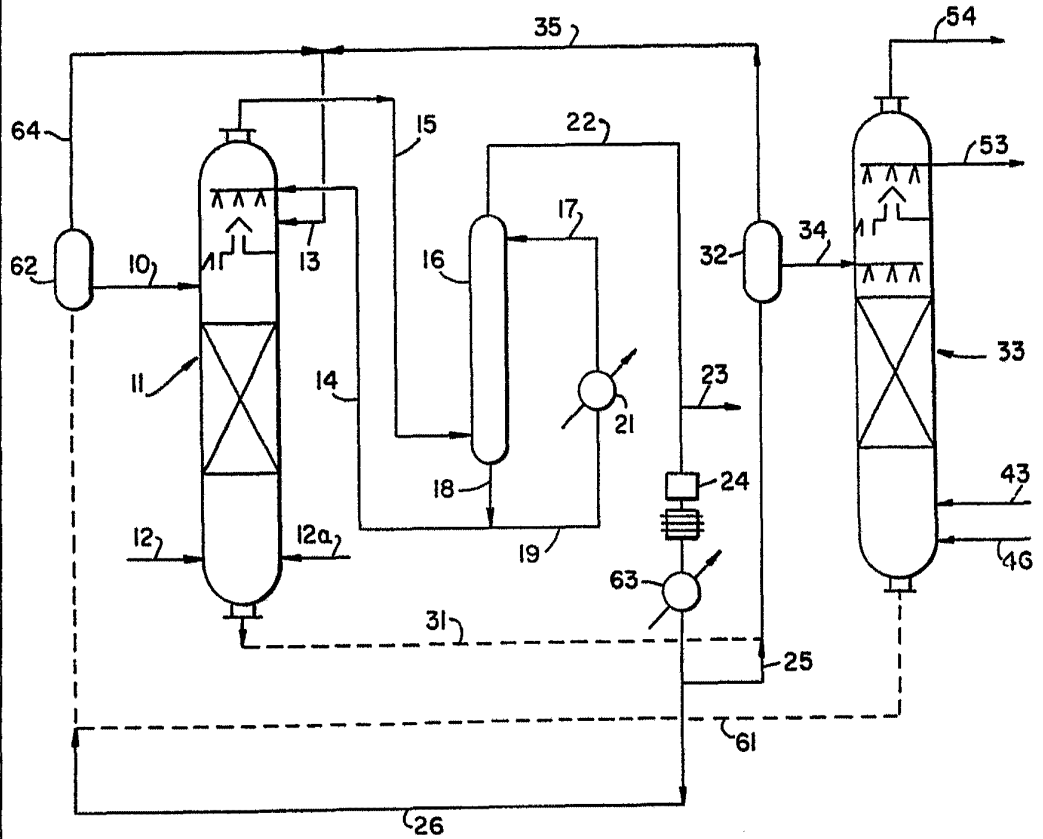


FIG. 1

*Handwritten signature*