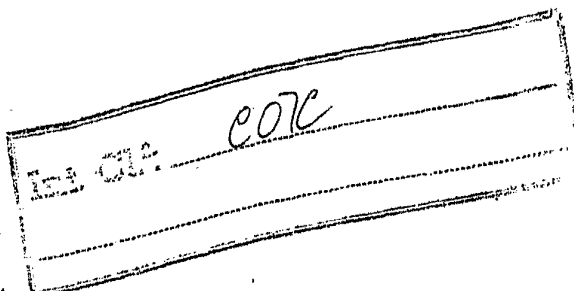


434238

P.- 59.336  
File P/2523.62



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de THE LUMMUS COMPANY

entidad norteamericana

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

por: "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA PRODUCIR CLORURO DE  
VINILO"

(Clase Internacional C07c)

BAD ORIGINAL

## "DESHIDROCLORACION DE 1,2-DICLOROETANO"

### COMPENDIO DE LA EXPOSICION

El 1,2-dicloroetano se deshidroclora mediante contacto directo con una sal fundida que incluye las formas valentes superior e inferior de un cloro de metal multivalente y, por lo general, también el oxiclورو de metal estando presente etano para aumentar la selectividad al cloruro de vinilo.

Esta invención se relaciona con la producción de cloruro de vinilo y, más particularmente, con la deshidrocloración mejorada de 1,2-dicloroetano en cloruro de vinilo.

Un procedimiento para la deshidrocloración de 1,2-dicloroetano en cloruro de vinilo mediante el uso de sales fun-

didias, yase conoce en el ramo. De conformidad con este procedimiento, el 1,2-dicloroetano se deshidroclora mediante contacto directo con una fusión que contiene las formas valentes superior e inferior de un cloruro de metal multivalente, con la fusión incluyendo opcionalmente el oxiclорuro correspondiente, a conversión elevada y selectividad mayor. Se ha encontrado recientemente que, en el caso en donde la fusión incluye el oxiclорuro, la selectividad en cloruro de vinilo es menor que en el caso en donde la fusión no incluye el oxiclорuro. Además, en muchos casos, el 1,2-dicloroetano empleado como una alimentación se recupera del efluente de cloración que se produce en un procedimiento total para la producción de cloruro de vinilo, tal y como se describe en la Especificación de la Patente Británica Número 1,213,202. El 1,2-dicloroetano recuperado puede incluir hidrocarburos clorados, no saturados, tales como tricloroetileno los cuales pueden funcionar como inhibidores de deshidrocloración y, de esta manera, disminuir la selectividad en cloruro de vinilo.

De conformidad con la presente invención, el 1,2-dicloroetano se deshidroclora mediante contacto directo con una sal fundida que contiene un cloruro de metal multivalente en su estado de valencia más elevado y más bajo, efectuándose el contacto en presencia de etano en que se ha encontrado que la presencia de etano mejora la selectividad en cloruro de vinilo.

Más particularmente, el etano está presente en una cantidad para proporcionar una relación en peso de etano a 1,2-dicloroetano de 0.01:1 a 0.15:1; y de preferencia de 0.15:1 a 0.10:1. El uso de etano en cantidades menores que aquellas descritas en lo que antecede, no proporciona la mejora deseada en la selectividad en cloruro de vinilo y el uso de etano en cantidades mayores que aquellas descritas en lo que antecede, da por resultado una disminución en la selectividad de cloruro de vinilo y/o la conversión del 1,2-dicloroetano.

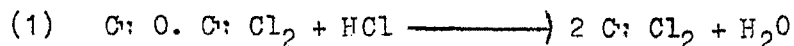
Aún cuando la presente invención no queda limitada por teoría alguna, se cree que la adición de etano funciona para reducir la cloración de sustitución del dicloroetano que da por resultado un aumento en la selectividad en cloruro de vinilo. Se cree además que la adición de etano funciona, en parte, para inhibir el aumento de la concentración del cloruro cíclico de la fusión, a través de la zona de reacción de deshidrocloración que podría ser el resultado de la interacción entre cualquier cantidad de oxiclорuro presente en la fusión y el cloruro de hidrógeno liberado durante la deshidrocloración.

Las fusiones que se emplean en la deshidrocloración incluyen las formas valentes superior e inferior de 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 los casos de cloruros de metal multivalente de temperatura de fusión más elevada, tales

como los cloruros de cobre, se añade al cloruro de metal multivalente, un agente conductor de la temperatura de fusión de la sal de metal que es un agente no volátil y que es resistente a la acción del oxígeno a las condiciones del procedimiento, tal como un cloruro de un metal univalente: es decir, un metal que tiene sólo un estado de valencia positivo a fin de formar una mezcla de sal fundida que tenga una temperatura de fusión reducida. Los cloruros de metal univalente, son de preferencia, cloruros de metal alcalino, tales como cloruros 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 los cloruros de metal pesado, es decir, más pesados 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 del cloruro de metal se añade en una cantidad suficiente para mantener la mezcla de sal 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 a una temperatura menor de 250° C. En el caso de una mezcla de sal de cloruros de cobre y cloruros de potasio, la composición de la fusión varía entre 20 por ciento a 40 por ciento, de preferencia 30 por ciento en peso de cloruro de potasio, siendo el resto cloruros de cobre. Debe quedar comprendido, sin embargo, que en algunos casos, la fusión catalizadora puede tener una temperatura de fusión mayor

de 260° C., con la condición de que, el catalizador permanezca en la forma de la fusión a través de los pasos de tratamiento. Debe quedar además comprendido que, la fusión puede contener una mezcla de cloruros de metal multivalente u otros activadores de reacción. Debe también quedar comprendido que, en algunos casos, el cloruro de metal puede mantenerse en forma fundida sin un agente reductor de temperatura de fusión.

De conformidad con una modalidad preferida, la sal fundida usada en la deshidrocloración incluye además el oxiclورو del metal multivalente ya que el oxiclورو reacciona con el cloruro de hidrógeno liberado durante la deshidrocloración, tal y como se representa mediante la siguiente ecuación, usando oxiclورو de cobre como un oxiclورو representativo:



De esta manera, el efluente tendrá cantidades reducidas de cloruro de hidrógeno (el efluente incluye cantidades de equilibrio de cloruro de hidrógeno). El oxiclورو de preferencia está presente en una cantidad para reaccionar con esencialmente todo el cloruro de hidrógeno producido en la deshidrocloración.

El etano que está presente durante la reacción de deshidrocloración puede clorarse en parte o de manera completa, en hidrocarburos clorados (cloruro de vinilo, cloruro de etilo, di-

cloroestanos, etc.), como resultado de la capacidad de cloración de la sal fundida.

La deshidrocloración por lo general, se lleva a cabo a temperaturas de 371° a 649° C., de preferencia de 398° a 538° C., aún cuando las temperaturas podrían ser tan bajas así como de 301° C., y a presiones del 1 a 20 atmósferas. El contacto de la alimentación y la fusión, por lo general se efectúa de una manera en contracorriente, de preferencia con la alimentación como una fase de vapor continua a tiempos de permanencia de 1 a 60 segundos, aún cuando pueden emplearse tiempos de permanencia más prolongados.

El procedimiento de deshidrocloración de la presente invención de preferencia se emplea como parte de un procedimiento total para producir cloruro de vinilo de etano y/o etileno mediante el uso de sales fundidas. Más particularmente, el etano y/o el etileno se pone en contacto con una fusión que contiene cloruro de metal multivalente en su estado de valencia superior e inferior, con la mezcla de sal fundida de preferencia conteniendo asimismo, el oxiclорuro del metal, con el contacto efectuándose también de preferencia con cloruro de hidrógeno y/o cloro, para producir un efluente que contiene cloruro de vinilo y 1,2-dicloroetano. El cloruro de vinilo se recupera como un producto y el 1,2-dicloroetano se deshidroclora mediante contacto directo con la sal fundida que contiene el cloruro de metal de valencia superior e inferior e incluyendo también de preferencia

el oxiclорuro del metal multivalente, en presencia de etano, tal y como se ha descrito en lo que antecede, a fin de producir un efluente de deshidrocloración que contenga cloruro de vinilo.

De conformidad con una modalidad preferida de la presente invención, una mezcla de sal fundida que contiene cloruros de cobre y un agente reductor de la temperatura de fusión (de preferencia en una cantidad de aproximadamente 20 a 40 por ciento en peso de la fusión con el agente reductor de la temperatura de fusión de preferencia siendo cloruro de potasio, siendo el resto de la fusión cloruros de cobre), se pone en contacto en una primera zona de reacción con oxígeno molecular para producir oxiclорuro de cobre. El contenido de cloruro cúprico de la fusión, por lo general es de por lo menos 16 por ciento en peso de la fusión y, por lo general, de 18 por ciento a 50 por ciento en peso, a fin de proporcionar una cantidad suficiente de cloruro cúprico para las reacciones de cloración y deshidrocloración subsiguientes. Debe quedar comprendido, sin embargo, que pueden también emplearse cantidades menores de cloruro cúprico aumentando los regímenes de circulación de sal y los periodos de tiempo de permanencia. Como resultado de las distintas reacciones que ocurren durante los pasos de cloración y deshidrocloración, el contenido de cloruro cúprico de la fusión no varía significativamente a través de las distintas zonas de reacción. El oxígeno molecular de preferencia se introduce en una cantidad y a un régimen como para proporcionar una mezcla de sal fundida

que contiene de 0.5 por ciento a 5.5 por ciento, de preferencia de 1 por ciento a 3 por ciento en peso de oxiclورو de cobre. Debe quedar comprendido que pueden también introducirse en la primera zona de reacción, cantidades menores de cloro y/o clورو de hidrógeno, pero de conformidad con esta modalidad preferida, la porción predominante del cloro y/o clورو de hidrógeno se añade a la zona de cloración.

La mezcla de la sal fundida, que contiene ahora oxiclورو de cobre, se hace circular hacia una segunda zona de reacción (zona de cloración) en donde la sal fundida se pone en contacto con etano y/o etileno, de preferencia etano y cloro y/o clورو de hidrógeno como la alimentación nueva, además del etano de recirculación no convertido (si es que se emplea como una alimentación) y clورو de etilo de recirculación y etileno no reaccionado o aquel generado como intermedio de la reacción. La recirculación puede incluir 1,1-dicloroetano y/o dicloroetileno.

El efluente de la segunda zona incluye clورو de vinilo, 1,2-dicloroetano, clورو de etilo, etano, etileno e hidrocarburos clorados más pesados, por ejemplo, uno o más de los siguientes: tricloroetileno, tetracloroetileno, tricloroetanos y tetracloroetano. El efluente incluye también vapor de agua y cantidades de equilibrio de clورو de hidrógeno.

El efluente de reacción se hace pasar hacia una zona de separación y recuperación, en donde se recuperan los distintos componentes. Se recuperan clورو de etilo, etano y etileno

para conversión final en cloruro de vinilo. El 1,2-dicloroetano recuperado se introduce en una zona de deshidrocloración (tercera zona de reacción), en donde el 1,2-dicloroetano se pone en contacto con la sal fundida desde la primera (la sal incluye oxiclouro), la segunda zona o ambas zonas en presencia de etano para efectuar la deshidrocloración del 1,2-dicloroetano en cloruro de vinilo. Como resultado de la capacidad de cloración de la sal fundida, todo o una porción del etano se convierte en productos clorados, tal y como se ha descrito con referencia a la segunda zona de reacción. El efluente de la zona de reacción de deshidrocloración, se introduce en la zona de separación y recuperación para recuperar el producto de reacción del cloruro de vinilo y otros componentes para la utilización final de los mismos, para la producción del cloruro de vinilo.

El etano utilizado en la zona de reacción de deshidrocloración puede ser etano de alimentación nueva o de recirculación que se recupera del efluente de cloración (segunda zona de reacción) o una combinación de los mismos. Debe quedar comprendido que la fuente de etano no es significativa para la presente invención, con la condición de que el etano se emplee para la deshidrocloración tal y como se ha descrito en lo que antecede.

La cloración en presencia de la fusión (segunda zona de reacción) puede efectuarse a condiciones, tales como aquellas descritas en lo que antecede con referencia a la deshidrocloración, en presencia de la sal fundida. La producción de oxiclora-

ro por lo general, se efectúa a temperaturas de 315° C., a 482° C., aún cuando pueden emplearse temperaturas más elevadas. La temperatura de producción de oxiclورو preferida es de 398° C., a 475° C.

El procedimiento total para producir clورو de vinilo a partir de etano y/o etileno mediante el uso de sales fundidas, incluyendo la deshidrocloración del 1,2-dicloroetano mediante el uso de sales fundidas, se ha descrito en la Especificación de la Patente Británica Número 1,213,202. La presente invención es una mejora con respecto a dicho procedimiento, ya que la selectividad de la deshidrocloración en clورو de vinilo se mejora mediante el uso de etano en la zona de deshidrocloración, tal y como se describe en lo que antecede.

Aún cuando la invención es particularmente aplicable a una modalidad en donde el oxiclورو está presente en la fusión que se emplea en la zona de reacción de deshidrocloración, la presente invención puede también emplearse en casos en donde no hay oxiclورو presente en la alimentación de 1,2-dicloroetano hacia la zona de reacción de deshidrocloración, y en dicho caso se puede incluir un inhibidor de deshidrocloración, tal como tricloroetileno. La adición de etano a la zona de reacción de deshidrocloración, tal y como se ha descrito en lo que antecede, resulta el mínimo el efecto perjudicial de la selectividad en clورو de vinilo que podría resultara de la presencia de un inhibidor de deshidrocloración.

La invención se describirá adicionalmente con respecto al siguiente ejemplo.

EJEMPLO I

Una sal fundida que consiste de 17.1 por ciento en peso de cloruro cáprico; 51.8 por ciento en peso de cloruro cáproso; 0.2 por ciento en peso de oxiclورو de cobre; y 30.9 por ciento en peso de cloruro de potasio se ponen en contacto en contracorriente con una alimentación que consiste de 90.6 por ciento molar de una mezcla de 1,2-dicloroetano y 9.4 por ciento molar de etano, a temperatura de 454° C., y a un período de tiempo de permanencia de 8.7 segundos. La mezcla del 1,2-dicloroetano tiene la siguiente composición:

<u>Mezcla de DCE</u>	<u>Porcentaje molar</u>
1,1,1C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	0.6
CCl <sub>4</sub>	1.3
1,2C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	78.3
C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	11.1
1,1,2C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	4.5
C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	4.2
	<u>100.0</u>

La selectividad de cloruro de vinilo es de 90.4 por ciento molar, y la conversión del 1,2-dicloroetano es del 80 por

ciento molar, a pesar de la presencia del oxiclورو en la fusión y el uso de una proporción elevada de tricloroetileno en la alimentación, que es de esperarse para inhibir la deshidrocloración.

#### EJEMPLO II

Una sal fundida que consiste de 16.5 por ciento en peso de cloruro cáprico; 52.6 por ciento en peso de cloruro caproso; 0.2 por ciento en peso de oxiclورو de cobre; y 30.7 por ciento en peso de cloruro de potasio se pone en contacto en contracorriente con una alimentación que consiste de 84.5 por ciento molar de una mezcla de 1,2-dicloroetano del Ejemplo I y 15.5 por ciento molar de etano, a temperatura de 454° C., y a un periodo de tiempo de permanencia de 7 segundos. La selectividad del cloruro de vinilo es de 91.8 por ciento molar, y la conversión del 1,2-dicloroetano es del 79.7 por ciento molar.

La presente invención es particularmente ventajosa ya que, el 1,2-dicloroetano puede deshidroclorarse en cloruro de vinilo a conversiones en exceso del 70 por ciento, mientras que la selectividad en cloruro de vinilo se mantiene por lo menos en aproximadamente 80 por ciento, (y por lo general pueden lograrse selectividades mayores del 90 por ciento), a pesar de la presencia de oxiclورو en la fusión y/o de la presencia de un inhibidor de deshidrocloración, tal como tricloroetileno, en la alimentación del 1,2-dicloroetano.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 30 de Enero de 1.974, bajo el número 437.985, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10

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:

15

1ª.- Un procedimiento mejorado para producir cloruro de vinilo deshidroclorando el 1,2-dicloroetano mediante contacto directo con una sal fundida que contiene un cloruro de metal multivalente en su estado de valencia superior e inferior, caracterizado por: efectuar la deshidrocloración en presencia de etano en una cantidad para proporcionar una relación en peso de etano a 1,2-dicloroetano de 0.01:1 a 0.15:1.

20

2ª.- El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1ª, que está además caracterizado porque la fusión

25

incluye el oxiclорuro del metal multivalente.

3ª.- El procedimiento de conformidad con las reivindicaciones 1ª o 2ª, y que está además caracterizado por que hay presente durante la deshidrocloración, un inhibidor de deshidrocloración de hidrocarburo clorado no saturado,

4ª.- El procedimiento de conformidad con la reivindicación 3ª, en donde el inhibidor de deshidrocloración es tricloroetileno.

5ª.- El procedimiento de conformidad con cualesquiera de las reivindicaciones que anteceden, caracterizado en que el metal multivalente es cobre, cromo, cobalto, hierro, manganeso o mezclas de los mismos.

6ª.- El procedimiento de conformidad con cualesquiera de las reivindicaciones que anteceden, caracterizado por que el metal multivalente es cloruro de cobre.

7ª.- El procedimiento de conformidad con cualesquiera de las reivindicaciones que anteceden, caracterizado por que el contacto se efectuó a temperatura de 371º C., a 649º C.

8ª.- El procedimiento de conformidad con cualesquiera de las reivindicaciones que anteceden, caracterizado en que la fusión además incluye, como un agente reductor de la temperatura de fusión, un cloruro de metal alcalino y un cloruro de metal pesado o mezclas de los mismos.

9ª.- El procedimiento de conformidad con cualesquiera

ra de las reivindicaciones que anteceden, caracterizado en que la relación en peso de etano a 1,2-dicloroetano es de .05:1 a 0.10:1.

5 10ª.- El procedimiento de conformidad con cualesquiera de las reivindicaciones que anteceden, que está además caracterizado por: poner en contacto en una primera zona de reacción el etano; el etileno o mezclas de los mismos con cloro; cloruro de hidrógeno o mezclas de los mismos y una fusión que consiste de cloruros de valencia superior e inferior 10 de un metal multivalente y el oxiclورو del metal multivalente para producir un efluente que contiene cloruro de vinilo y 1,2-dicloroetano: recuperar el cloruro de vinilo y el 1,2-dicloroetano del efluente, y emplear el 1,2-dicloroetano recuperado en la deshidrocloración.

15 11ª.- Un procedimiento mejorado para producir cloruro de vinilo.

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

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

Madrid,

P.A.

29 ENE. 1975

Oscar de Elizaburu

Por Poder