

Int. Cl.: <u>C07e</u>

437928!

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR DERIVADOS CLORADOS DE ETILENO", a favor de la firma estadounidense THE B.F. GOODRICH COMPANY, residente en 277 Park Avenue, New York, N.Y. (EE.UU.)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere, en general, a la producción de derivados clorados de etileno, tal como haluros de vinilo y vinilideno, particularmente cloruro de vinilo. Asimismo, este invento está relacionado estrechamente con la síntesis de disolventes clorados a partir de etileno, cloro y/o cloruro de hidrógeno. Entre estos disolventes se encuentran los etilenos altamente clorados, como percloroetileno, que se obtiene siguiendo un procedimiento en el que etileno y/o etanos, parcialmente clorados se someten a una o mas etapas de oxihidrocloración catalítica con cloruro de

5.

10.

**POOR
QUALITY**

hidrógeno y oxígeno.

- El cloruro de vinilo se prepara siguiendo diversos procedimientos a partir de etileno, cloro elemental y/o cloruro de hidrógeno, utilizándose en la mayoría una etapa de cracking en donde el dicloruro de etileno se disocia térmicamente en fase vaporosa bajo presión para obtener cloruro de vinilo y sub-producto de cloruro de hidrógeno. Este último se recupera mediante una etapa de oxihidrocloración en donde el cloruro de hidrógeno se hace reaccionar con etileno adicional y oxígeno para producir dicloroetanos que, a su vez, se reciclan a la etapa de cracking. En muchos procedimientos se utiliza también una etapa de cloración directa en donde se hace reaccionar etileno y cloro elemental en fase líquida para producir dicloroetano que luego se disocian para obtener cloruro de vinilo.
- 5.
- 10.
- 15.

- En todos estos procedimientos conocidos de disolvente y monómero la cloración directa deseada, la oxihidrocloración y/o las etapas de cracking no son selectivas al 100% para obtener el producto final hidrocarbúrico deseado y, como resultado, se obtienen cantidades bastante grandes de sub-productos conteniendo cloro indeseados en forma de mezclas complejas que varían en composición de cloroformo o cloruro de etilo a tricloroetanos y tricloroetilenos, tetracloroetanos, hexacloroetanos, hexaclorobutadieno, etc., así como compuestos aromáticos. Es obvio que estos sub-productos que poseen cloro indeseables presentan problemas económicos, así como ecológicos, de desecho.
- 20.
- 25.

Por consiguiente, resultaría mas deseable y beneficioso disponer de un procedimiento para producir derivados

clorados de etileno y disolventes clorados a partir de etileno, cloro y/o cloruro de hidrógeno en donde la energía calorífica producida se utilizara en la elaboración y se eliminara sustancialmente la producción de sub-productos hidrocarbúricos clorados indeseados o que el resultado final fuera insignificante debido a la reutilización de los productos de desecho del procedimiento.

- 5.
- Se ha descubierto ahora que los problemas anteriores de la técnica conocida pueden superarse o eliminarse sustancialmente proporcionando un procedimiento en donde se recuperen los sub-productos clorohidrocarbúricos indeseados para volverse a utilizar en forma de cloruro de hidrógeno esencialmente libre de cloro elemental y de impurezas clorohidrocarbúricas y dicho cloruro de hidrógeno se recicla al procedimiento para obtener derivados clorados de etileno. Además, los valores de energía calorífica intrínseca de los sub-productos brutos se devuelven al procedimiento para precalentar alimentaciones de material bruto y alimentaciones intermedias de dicho procedimiento. El procedimiento del presente invento
- 10.
- comprende, concretamente, hacer pasar los productos de desecho indeseables que contienen clorohidrocarburo a través de un lecho calentado de un catalizador que contiene del 10% al 50% de Cr_2O_3 , del 90% al 50% de Al_2O_3 , SiO_2 o una combinación de Al_2O_3 y SiO_2 como soporte, cuyo lecho catalítico
- 15.
- es fijo o fluidificado por aire con lo que dichos productos de desecho se convierten en una corriente de gases de combustión que contienen esencialmente, solo óxidos de carbono, agua, gases inertes y cloruro de hidrógeno.
- 20.
- 25.

Los términos "derivados de etileno clorado" y

- "síntesis de etileno clorado", tal como aquí se utiliza, son términos genericos que abarcan los diversos procedimientos y sus productos en donde se hace reaccionar etileno con cloro elemental y/o cloruro de hidrógeno en una etapa o en una pluralidad de etapas para producir un compuesto de tipo cloroetileno o cloroetano, tal como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, cloruro de etilo, 1,1-dicloroetano, 1,2-dicloroetano, tricloroetanos, tricloroetilenos, tetracloroetanos, percloroetileno y muchos otros. Así pues, la síntesis de etileno clorado incluye cualquiera de las etapas de cloración directa de etileno o de derivados de etileno clorados, oxidohidrocloración de etileno o de derivados de etileno clorado con lo que el etileno, o un derivado clorado respectivo, se convierte en producto de mayor contenido de cloro, y el cracking (dehidrocloración) o reordenación de los derivados de etileno clorado para producir derivados de etileno clorado de contenido de cloro inferior,

- En la práctica del presente invento los materiales industriales de desecho que contienen clorohidrocarburos se hacen pasar por y a través de un lecho catalítico que está constituido por 10% a 50% de Cr_2O_3 , del 90% al 50% de Al_2O_3 o SiO_2 , o una combinación de Al_2O_3 y SiO_2 , en calidad de soporte. El lecho catalítico puede ser fijo o fluido, o sea, fluidizado por aire. El lecho catalítico se mantiene a una temperatura comprendida entre unos 300°C y unos 450°C. La gama preferida de temperatura está comprendida entre unos 350°C y unos 400°C. En el lecho catalítico se queman los materiales de desecho y se convierten en una corriente de gases de com-

- bustión que contienen esencialmente, solo óxidos de carbono, agua, gases inertes y, fundamentalmente, cloruro de hidrógeno. El tiempo de contacto de los materiales de desecho con el lecho catalítico es de unos 10 segundos a unos 50 segundos. En catalizador produce, a las temperaturas utilizadas, la combustión esencialmente completa de los clorohidrocarburos de la corriente de desecho pero limita dicha combustión de modo que deja los átomos de hidrógeno enlazados a los átomos de cloro del cloruro de hidrógeno. Esto facilita que la producción de una corriente de gas no contenga, prácticamente, cloro elemental. El cloro elemental es indeseable y su producción debe evitarse en la medida que sea posible. Es también importante una combustión tan completa como sea posible ya que la presencia de clorohidrocarburos en los gases de combustión tiende también a aumentar la formación de subproductos en la etapa de oxihidrocloración.

- En la preparación de los catalizadores del presente invento $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ o $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se disuelve en agua destilada y se adiciona la solución al soporte, o sea Al_2O_3 , SiO_2 o una mezcla de los dos. Luego el soporte catalítico impregnado húmedo se seca sobre aire caliente y se calcina durante unas 16 horas a una temperatura de 540°C . A continuación se tamiza el catalizador a través de 80 a 325 mallas y queda listo para utilizarse en el procedimiento.

- Los materiales de desecho, después de penetrar el lecho catalítico, se volatilizan y luego se queman limpiamente en la forma controlada antes referida. Aún la inyección directa de la corriente líquida de desecho, que es con frecuencia viscosa y embreada y que contiene materiales for-

mados por carbono suspendido, no perjudica el lecho catalítico y cuando se utiliza un lecho fluido no perjudica su fluidización. La alimentación de los materiales de desecho al lecho catalítico puede llevarse a cabo fácilmente utilizando equipo corriente, tal como bombas de engranajes, bombas de desplazamiento mecánico, y similares. En vista de las temperaturas utilizadas en el presente procedimiento, tal como se ha descrito anteriormente, existen muchos materiales convencionales que pueden utilizarse para alojar el lecho catalítico que son aptos de resistir el medio corrosivo en que se encuentra.

La presión utilizada en el lecho del catalizador de combustión del presente invento no es crítica. Por ejemplo, la reacción de la combustión catalítica puede llevarse a cabo a la presión atmosférica, particularmente cuando los gases de combustión no se alimentan directamente a la etapa o reacción de oxihidrocloración. Cuando dichos gases se alimentan de este modo, éstos deben someterse a la misma presión que existe en el reactor de oxihidrocloración, debido a que la reacción de oxihidrocloración se lleva a cabo, normalmente por encima de la presión atmosférica. Por consiguiente es deseable mantener los gases en el lecho de combustión a una presión comprendida entre unas 25 y 150 libras por pulgada cuadrada efectivas y, de preferencia, entre alrededor de 40 y alrededor de 100 libras por pulgada cuadrada. En la mayoría de los casos la presión debe mantenerse solo ligeramente por encima de la presión mantenida en la etapa de oxihidrocloración para evitar la necesidad de comprimir los gases de combustión. Evidentemente, cuando se llevan a cabo experimentos para probar

la reacción de combustión catalítica presente utilizando una corriente de desecho simulada, es satisfactoria y conveniente la presión atmosférica ya que evita el empleo de equipo a presión.

5. Los catalizadores de combustión útiles en la práctica del presente invento son aquellos que contienen del 10% al 50% en peso, basado en el peso total del catalizador, de Cr_2O_3 y del 90 % al 50% en peso de Al_2O_3 , SiO_2 o una mezcla de Al_2O_3 y SiO_2 . Cuando se utiliza esta mezcla su contenido
10. estará comprendido entre el 13% y el 94% en peso de Al_2O_3 y del 6% al 87% en peso de SiO_2 . Por otra parte, los catalizadores utilizados deben tener una elevada área superficial, o sea, un área superficial de, por lo menos, 50 metros cuadrados por gramos (m^2/gm). Los catalizadores mas activos de este tipo son aquellos que tienen un área superficial comprendida en la gama de alrededor de 175 m^2/gm . a alrededor de 600 m^2/gm . Se ha encontrado que el catalizador de combustión mas útil para el presente procedimiento es el que contiene poros de tamaño medio comprendido entre 30Å y 60Å de diámetro. El catalizador mas preferido es el que contiene el 20% de Cr_2O_3 y el 80% de Al_2O_3 o SiO_2 y con un área superficial comprendida entre unos 175 y unos 550 m^2/gm .
- 15.
- 20.

- Los componentes de los catalizadores aquí utilizados se encuentran fácilmente en el comercio. Por ejemplo,
25. cuando se utiliza un lecho fluido en particular, Al_2O_3 y SiO_2 se encuentran fácilmente con la amplia distribución del tamaño de partícula requerida para la buena fluidización, o sea, con pocas partículas, de hallarse, mas finas de 20 micras o mayores de unas 200 micras de diámetro medio y con la mayor

proporción de sus partículas comprendida entre unas 40 y unas 140 micras de diámetro medio. Deben evitarse partículas muy pequeñas, o "finas", con un diámetro medio inferior a unas 20 micras, ya que éstas se pierden muy fácilmente del reactor.

5. De modo análogo, deben evitarse partículas grandes con un diámetro medio superior a unas 200 micras ya que resultan de muy difícil fluidización. Resulta obvio, de la naturaleza del presente procedimiento, que el material catalítico no debe ser quebradizo y debe resistir el roce en la máxima extensión posible.
- 10.

- En el presente procedimiento es muy suave el efecto corrosivo en la cámara o reactor de combustión catalítica. Debido a ello se introducen en el lecho catalítico serpentines normales de intercambio de calor de materias y diseño convencionales, en donde sirven como serpentines generadores de vapor o como serpentines precalentadores para las corrientes alimentadas de materiales brutos o intermedios al procedimiento con el fin de obtener derivados de etileno clorados. Aún en los casos que se producen derivados de etileno clorados, en donde solo se convierte en sub-productos alrededor del 3% al 8% de la carga de etileno inicial, es muy apreciable el ahorro anual de energía calorífica. Asimismo, debido a que el procedimiento que nos ocupa opera a bajas temperaturas, los gases de combustión resultantes pueden alimentarse directamente a la reacción de oxihidrocloración sin etapa intermedia refrigerante.
- 15.
- 20.
- 25.

Según se ha indicado anteriormente, el presente procedimiento puede llevarse a cabo con el catalizador en forma fluidizada y utilizando aire en calidad de agente o gas flui-

- dizante. Cuando se utiliza un sistema catalítico de lecho fluido de esta índole el aire debe hallarse en cantidad suficiente y a una velocidad de flujo que no solo fluidifique por completo el lecho catalítico, sino que también proporcione suficiente oxígeno para la combustión controlada de los hidrocarburos de la corriente de desecho o sub-producto. Para asegurar la combustión completa de la corriente de desecho es necesario que por lo menos dos moles de oxígeno por mol de carbono en la corriente de desecho se alimenten a la reacción. Sin embargo, para asegurar el suministro de oxígeno apropiado al lecho catalítico fluidizado se alimenta suficiente aire al lecho para que proporcione de unos 2,5 moles a unos 10,0 moles de oxígeno por mol de carbono en la corriente de desecho. Cuando se utilizan velocidades de alimentación de aire que proporcionan un exceso de unos 10,0 moles de oxígeno por mol de carbono en la corriente de desecho resulta en una capacidad reducida y pérdidas de catalizador y, de mayor importancia, aumenta el riesgo de oxidación del cloruro de hidrógeno para formar cloro elemental que, tal como se ha indicado anteriormente, debe evitarse. Cuando la velocidad de alimentación de aire es tal que se proporciona menos de unos 2,0 moles de oxígeno por mol de carbono en la corriente de desecho, solo se obtiene del 80% al 85% de la combustión completa. La velocidad de alimentación de aire es aquella que proporciona de alrededor de 2,5 moles a alrededor de 5,5 moles de oxígeno por cada mol de carbono en la corriente de alimentación de desecho. Las velocidades de alimentación de aire antes citadas son también aplicables cuando se utiliza un lecho catalítico, aunque, en ciertos casos, puede ser necesario

o deseable un ligero ajuste para obtener un máximo rendimiento.

- Los tiempos de contacto entre los materiales o sub-productos de desecho y el catalizador en el reactor pueden
5. variar considerablemente sin que se afecte excesivamente la eficacia de la combustión. Cuando se utiliza un reactor de lecho fluido son satisfactorios tiempos de contacto comprendidos entre unos 5 segundos y unos 50 segundos, teniendo presente que solo alrededor de la mitad del tiempo de contacto
10. calculado representa el tiempo que los gases se encuentran en contacto efectivo con el lecho. Esto se debe a que el resto del tiempo los gases se encuentran en el espacio libre sobre el lecho del catalizador desempeñando porciones del separador del reactor. Los mejores resultados se obtienen cuando el tiempo
15. de contacto se encuentra entre unos 10 y unos 50 segundos. Cuando se utiliza un reactor de lecho catalítico fijo, el tiempo de contacto preferido se encuentra entre unos 5 y unos 25 segundos.

- Según se ha indicado anteriormente, las variables
20. mas importantes en el presente procedimiento de combustión catalítica son la temperatura de la reacción y la eficacia catalítica del catalizador. Por ejemplo, cuando la temperatura de la reacción se encuentra por debajo de 300°C no puede obtenerse la completa combustión con tiempos de contacto razonables.
25. Cuando la temperatura de la reacción se encuentra por encima de 450°C, la reacción de la combustión es demasiado vigorosa y, como resultado, se oxida una parte del cloruro de hidrógeno para formar cloro elemento que, evidentemente, es perjudicial y debe evitarse.

- Se ha encontrado que la mayoría de cloruros metálicos y óxidos metálicos, cuando se utilizan solos, tienen cierto efecto catalítico en la reacción de combustión pero en grados variables. La dificultad existente con la mayoría de estos compuestos, cuando se utilizan solos, estriba en que actúan como catalizadores deacon convirtiendo o reordenando así, por lo menos, una porción del contenido de cloro de los materiales de desecho para formar nuevos hidrocarburos policlorados, algunos de los cuales son más resistentes a la oxidación. Cuando se utilizan así estos catalizadores metálicos, los gases de combustión contienen, por lo general, cantidades apreciables de sub-productos policlorados e insaturados. Por otra parte, los catalizadores de este invento poseen la actividad catalítica deseada y los gases de combustión producidos de este modo contienen muy poco cloro elemental y, bajo condiciones óptimas, ninguno y, esencialmente, no contienen materiales clorhidrocarbúricos. Además, los catalizadores de este invento son económicos y duros por lo que respecta a su resistencia al roce y a ensuciarse por el carbono sin quemar y por los vestigios del contenido metálico de las corrientes alimentadas de sub-producto de desecho.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Las corrientes de sub-productos separadas en diversas etapas de fraccionamiento en muchas síntesis de etileno clorado contienen del 1 al 2% en peso, a lo sumo, de cloruro de hierro como impurezas. En el lecho catalítico del presente invento los cloruros de hierro y similares se oxidan para formar óxidos de hierro finamente divididos cuya masa se extrae del lecho catalítico por los gases de combustión y se recoge en los separadores ciclónicos. La pequeña cantidad de óxidos
- 25.

- de hierro retenida por el lecho catalítico carece, aparentemente, de efecto perjudicial sobre la eficacia del lecho catalítico. Asimismo, cualquier pequeña cantidad de óxidos de hierro extraída por el reactor de combustión mediante los gases de combustión hacia la etapa subsiguiente de oxihidrocloración no afecta el catalizador de oxihidrocloración que se encuentra, normalmente, sobre un soporte de alúmina. El único efecto adverso, de existir, con el empleo de los gases de combustión producidos según el presente invento en la etapa de oxihidrocloración, es una disminución muy reducida de la capacidad debido a las cargas en aumento de gases inertes, procedentes de los gases de combustión, en la alimentación de oxihidrocloración.
- 5.
- 10.

- Cuando se lleva a cabo el presente procedimiento utilizando un lecho fluido, se carga primero el reactor de combustión con el catalizador granular sólido. Con la introducción de aire, o fluidización, se expande el lecho catalítico hasta llenar casi por completo en volumen interno del reactor. De este modo el lecho catalítico se fluidifica antes de la adición de la corriente de sub-productos de desecho. Con la alimentación de la corriente de sub-producto al reactor ésta se distribuye a una posición ligeramente por encima de la entrada inferior de aire. De preferencia, la corriente de desecho se alimenta al reactor a través de una tobera refrigerada por agua que impide la vaporización y/o la carbonización de los materiales antes de que dichos materiales entren en contacto con el catalizador del lecho.
- 15.
- 20.
- 25.

Con el fin de definir con mayor claridad el presente invento se ofrecen los ejemplos específicos que siguen,

haciéndose constar, no obstante, que su finalidad es meramente ilustrativa y no limitativa. En los ejemplos todas las partes y porcentajes se expresen en peso a menos que se indique de otro modo.

5. EJEMPLO I.

- En este ejemplo se preparó un catalizador a partir de cloruro de cromo soportado sobre alúmina. El catalizador preparado contuvo el 20% en peso de Cr_2O_3 y el 80% en peso de Al_2O_3 y presentó un área superficial de $220 \text{ m}^2/\text{gm}$. El catalizador se cargó en un lecho fluido mantenido a la presión atmosférica. Se preparó una mezcla de hidrocarburo clorado simulada y se alimentó al reactor a una velocidad de 1,5 cc/hora. Asimismo se alimentó aire al reactor a una velocidad de 5,24 litros/hora fluidificando así el lecho catalítico. La velocidad de alimentación de la mezcla fue fijada para obtener un tiempo de contacto entre la mezcla y el catalizador de 18 segundos. La relación entre oxígeno y carbono (como C_2) fue de 2,85 y la relación entre hidrógeno y cloro fue de 1,309. La temperatura en el reactor se ajustó a 350°C y luego se elevó a 375°C . Los datos relativos a la alimentación y conversión se ofrecen en la tabla que sigue:
- 10.
- 15.
- 20.

TABLA I

Contenido de mezcla de hidrocarburo clorado	Alimentación mm/min.	350°C		375°C	
		mm/min. Salida	Conv. %	mm/min. Salida	Conv. %
5. Trans 1,2-dicloroetileno	0,014	0,011	21,4	-	100
1,1-dicloroetano	0,0688	-	100	-	100
cis 1,2-dicloroetileno	0,014	0,007	50	-	100
CHCl ₃	0,0114	-	100	-	100
10. Dicloruro de etileno	0,0688	-	100	-	100
1,1,1-tricloroetano	0,0102	-	100	-	100
Tetracloruro de carbono	0,0088	-	100	-	100
1,1,2-tricloroetileno	0,0052	0,0007	86,54	-	100
1,1,2-tricloroetano	0,051	-	100	-	100
15. Tetracloroetileno	0,0041	-	100	-	100
Cloruro de vinilo	-	0,0073	-	-	100

El equilibrio de carbono de la reacción fue de 95-121% y el equilibrio de cloro, en forma de cloruro de hidrógeno, fue de 86-109%.

Los gases efluentes que salen por la parte superior del reactor se analizaron en un cromatograma. La composición del gas efluente a 375°C fue como sigue:

Componente	Mol %
25. Oxígeno	8,64
Nitrógeno	60,69
Monóxido de carbono	7,57
Dióxido de carbono	4,8
Cloruro de hidrógeno	13,61

Agua	5,8
Cloro	Vestigios

5. Esto significa que se obtuvo una conversión o recuperación esencialmente del 100% de cloruro de hidrógeno. La corriente de gas efluente resultó lista para el uso, tal como se obtuvo, en una reacción de oxihidrocloración.

EJEMPLO II

10. Se siguió el procedimiento del ejemplo I utilizando un catalizador constituido por el 20% de Cr_2O_3 y el 80% de Al_2O_3 con un área superficial de 220 m^2/gm . La presión en el reactor se mantuvo a la presión atmosférica y la reacción se condujo a 375°C. Se utilizó la misma mezcla de hidrocarburo clorado que la del ejemplo 1 y se alimentó al reactor a una velocidad de 2,0 cc/hora. Se alimentó aire en el fondo del reactor a una velocidad de 8,5l litros/hora. La velocidad de alimentación de la mezcla fue tal que se obtuvo un tiempo de contacto entre la mezcla y el catalizador de 11,2 segundos. La relación entre oxígeno y carbono (como C_2) fue de 3,2. Los datos con respecto a la alimentación y conversión se ofrecen en la tabla que sigue:

20.

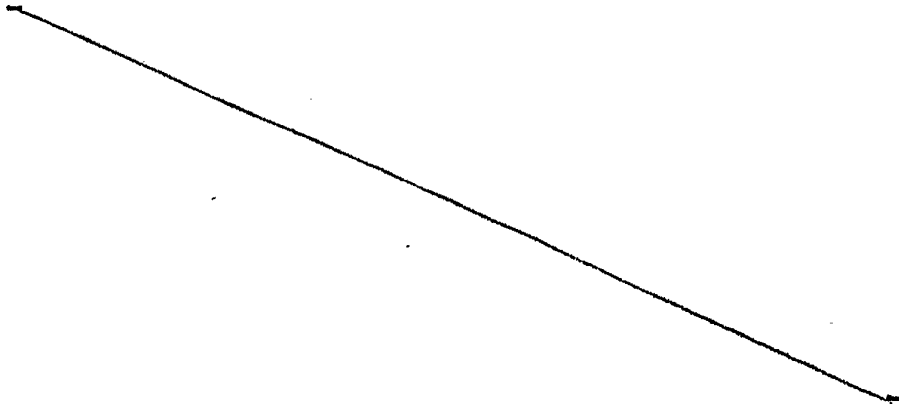


TABLA II

	Contenido de la mezcla de hidrocarburo clorado	Alimentación mm/min.	Salida mm/min.	Conversión %
5.	Trans 1,2-dicloroetileno	0,0205	0,0203	1
	Cis 1,2-dicloroetileno	0,0205	0,0197	1,96
	1,1-dicloroetano	0,1005	-	100
	CHCl ₃	0,0166	-	100
	Dicloruro de etileno	0,1005	-	100
10.	1,1,1-tricloroetano	0,0149	-	100
	Tetracloruro de carbono	0,0129	-	100
	1,1,2-tricloroetileno	0,0076	-	100
	1,1,2-tricloroetano	0,0745	1	100
15.	Tetracloroetileno	0,006	0,003	50
	Cloruro de vinilo	-	0,0263	

El equilibrio de carbono de la reacción fue de 100,37% y el equilibrio de cloro, como cloruro de hidrógeno, fue de 97,3%. La conversión de carbono (como C₂) fue de 80,69% y la conversión de oxígeno fue de 30,74%.

Este ejemplo demuestra la sensibilidad del catalizador frente al tiempo de contacto. Cuando el tiempo de contacto descendió de 18 segundos a 11,2 segundos la conversión descendió al 80,69%. Según puede apreciarse en la Tabla II anterior, la mayor parte de materiales sin convertir fueron cis- y trans-1,2-dicloroetileno. Esto se debe a su formación a partir de 1,1,2-tricloroetano que se encuentra presente a elevada concentración en la corriente de alimentación.

EJEMPLO III.

Se siguió de nuevo el procedimiento del ejemplo I uti-

- lizando un catalizador compuesto por el 20% de Cr_2O_3 y el 80% de Al_2O_3 con un área superficial de 220 m^2/gm . La presión en el reactor se mantuvo a la presión atmosférica y la reacción se condujo a 350°C. La mezcla de hidrocarburo clorado se
5. alimentó al reactor a una velocidad de 1,5 cc/hora y el aire se alimentó por el fondo del reactor a una velocidad de 5,24 litros/hora. La velocidad de alimentación de la mezcla fue tal que proporcionará un tiempo de contacto de 18 segundos entre la mezcla y el catalizador. La relación entre oxígeno y carbono (como C_2) fue de 2,71 y la relación entre hidrógeno y cloro fue de 1,23. En la tabla que sigue se exponen los datos relativos a la alimentación y conversión. Se apreciará que la mezcla simulada que se utilizó se varió algo con respecto a los ejemplos precedentes.
- 10.

TABLA III

15.	Contenido de la mezcla de hidrocarburo clorado	Alimentación mm/min.	Salida mm/min.	Conv. %
	Cloruro de vinilideno	0,004	-	100
	Trans 1,2-dicloroetileno	0,0119	-	100
20.	1,1-dicloroetano	0,0234	-	100
	Cis 1,2-dicloroetano	0,0119	-	100
	$CHCl_3$	0,013	-	100
	Dicloruro de etileno	0,117	-	100
	1,1,1-tricloroetano	0,012	-	100
25.	Tetracloruro de carbono	0,010	-	100
	1,1,2-tricloroetileno	0,006	-	100
	1,1,2-tricloroetano	0,058	-	100
	Tetracloroetileno	0,005	-	100
	5-tetracloroetano	0,005	-	100

Continuación TABLA III

	Contenido de la mezcla de hidrocarburo clorado	Alimentación mm/min.	Salida mm/min.	Conv. %
5.	1,1,1,2-tetracloroetano	0,0023	-	100
	Pentacloroetano	0,0019	-	100

El equilibrio de carbono de la reacción fue de 92,63 - 94,45% y el equilibrio de cloro, como cloruro de hidrógeno, fue de 99,54 - 102,8%.

10.

EJEMPLO IV.

En esta prueba se siguió el procedimiento del ejemplo III utilizando el mismo catalizador y presión del reactor pero utilizando una temperatura de la reacción de 375°C. La velocidad de alimentación de la mezcla fue de 1,5 cc/hora y la del aire fue de 5,24 litros/hora. La velocidad de alimentación de la mezcla fue tal que se proporcionara un tiempo de contacto entre la mezcla y el catalizador de 18 segundos. De nuevo se varió la mezcla simulada con respecto a todos los ejemplos precedentes. La relación entre oxígeno y carbono (como C₂) fue de 2,225 y la relación entre hidrógeno y cloro fue de 1,475. Los datos con respecto a la alimentación y conversión se ofrecen en la tabla siguiente:

15.

20.

TABLA IV

	Contenido de la mezcla de hidrocarburo clorado	Alimentación mm/min.	Salida mm/min.	Conv. %
25.	trans 1,2-dicloro-etileno	0,0150	-	100
	1,1-dicloroetano	0,0150	-	100
	Cis 1,2-dicloroetano	0,0150	-	100

Continuación TABLA IV

	Contenido de la mezcla con hidrocarburo clorado	Alimentación mm/min.	Salida mm/min.	Conv. %
5.	CHCl ₃	0,0167	-	100
	Benceno	0,0200	-	100
	Dicloruro de etileno	0,1016	-	100
	Tetracloruro de carbono	0,0133	-	100
	1,1,2-tricloroetano	0,0566	-	100
	Clorobenceno	0,0133	-	100
10.	Hexaclorobutadieno	0,0050	-	100

El equilibrio de carbono de la reacción fue del 95,5% y el equilibrio de cloro, como cloruro de hidrógeno, fue de 100,38%. La conversión de oxígeno fue del 60,27%. Debe hacerse constar de forma particular que en ambos ejemplos III y IV la conversión de todos los componentes de la mezcla simulada o corriente de desecho fue completa, o del 100%.

EJEMPLO V.

En este ejemplo el catalizador contuvo el 20% en peso de Cr₂O₃ y el 80% en peso de Al₂O₃ y se cargó a un reactor de lecho fluido en donde la presión se mantuvo a 75 libras por pulgada cuadrada. Se preparó una mezcla de hidrocarburo clorado simulada con la composición siguiente:

TABLA V

	Compuesto	% en peso	% de carbono
25.	Trans 1,2-dicloroetileno	3	2,92
	1,1-dicloroetano	3	2,86
	Cis 1,2-dicloroetileno	3	2,92
	CHCl ₃	3	1,18
	Dicloruro de etileno	37	35,28

Continuación TABLA V

<u>Compuesto</u>	<u>% en peso</u>	<u>% de carbono</u>
1,1,1-tricloroetano	5	3,54
Benceno	3	10,89
5. CCl ₄	3	0,92
Triclorometano	2	1,43
1,1,2-tricloroetano	25	17,67
Clorobenceno	3	7,55
1-clorobutano	3	6,12
10. 1,4-diclorobutano	3	4,46
Tetraclorometano	2	1,14
1,1,2,2-tetracloroetano	2	1,12

Relación Cl/o = 0,947096 Relación H/C = 1,56822

- Luego se alimentó la mezcla al reactor. Asimismo
15. se alimentó aire al reactor a una velocidad suficiente para fluidizar el lecho catalítico. La velocidad de alimentación de la mezcla se fijó para obtener un tiempo de contacto entre la mezcla y el catalizador de 12 segundos. Utilizando dicha mezcla se efectuaron cuatro pruebas a temperaturas variables con los resultados siguientes:
- 20.

TABLA VI

<u>Prueba Nº</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
Temperatura (°C)	380	450	430	430
25. Relación de alimentación oxígeno/carbono (O/C)	4.126	4.532	3.550	6.706
Relación (W/F) ⁺	4.26	4.26	4.26	7.40
(O/C) X (W/F)	17.58	19.31	15.12	49.62
Conversión de carbono %	44.78	81.19	56.02	84.60
Conversión de cloro %	46.65	80.79	57.34	83.31
Oxígeno utilizado %	24.47	38.10	35.68	27.73

Continuación TABLA VI

<u>Prueba Nº</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
Equilibrio de oxígeno %	96.71	98.30	96.96	98.20

[†]Relación (W/F) = relación entre catalizador y alimentación (mezcla)

5.

Con referencia a la Tabla VI se analizaron las muestras de gas de combustión mediante cromatografía gaseosa y los resultados se utilizaron para calcular un equilibrio de material total. La conversión de carbono se calculó tomando la relación del CO y CO₂ frente al carbono total de salida. Las conversiones de hidrógeno y cloro se calcularon comparando cantidades en hidrocarburos sin convertir con las que se sabe se encuentran en el lecho, basado

10.

en la composición de alimentación y carbono total de salida. Debido a que no se observó Cl₂ todo el cloro convertido quedó como HCl y todo el hidrógeno convertido como HCl o H₂O. Luego se adicionó el oxígeno como H₂O o la medición obtenida como O₂, CO, y CO₂. La comparación de este total con la cantidad calculada que entra con el nitrógeno medido, dió un equilibrio de oxígeno para comprobar la fidelidad de los datos. Las cifras demuestran que resultó bueno el equilibrio de oxígeno.

15.

En este ejemplo se efectuaron varias pruebas utilizando la misma mezcla simulada de hidrocarburo clorado que la utilizada en el ejemplo V, así como el mismo catalizador y las condiciones de la reacción del ejemplo V, con la excepción de que el tiempo de contacto entre la mezcla

20.

EJEMPLO VI

25.

En este ejemplo se efectuaron varias pruebas utilizando la misma mezcla simulada de hidrocarburo clorado que la utilizada en el ejemplo V, así como el mismo catalizador y las condiciones de la reacción del ejemplo V, con la excepción de que el tiempo de contacto entre la mezcla

y el catalizador fue de 18 segundos en lugar de 12 segundos. Se llevaron a cabo siete pruebas a temperaturas variables con los resultados siguientes:

TABLA VII

5.	<u>Prueba N^o</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>
	Temperatura (°C)	380	400	425	450	430	410	425
	Alimentación de oxígeno/carbono							
	Relación (O/C)	2.211.	3.461	2.726	2.723	4.045	4.662	5.055
10.	Relación (W/F) [*]	5.68	5.68	5.68	5.68	6.82	6.82	8.52
	(O/C) X (W/F)	12.56	19.66	15.48	15.47	27.59	31.79	43.07
	Conversión de carbono %	43.80	74.36	82.60	85.16	90.22	83.12	96.26
	Conversión de cloro %	42.81	70.45	78.99	80.88	87.71	79.42	94.83
15.	Oxígeno utilizado %	36.55	41.64	59.63	67.09	42.14	33.68	35.43
	Equilibrio de oxígeno %	102.5	98.23	95.21	93.27	97.98	98.51	99.23

^{*}Relación (W/F) = relación entre catalizador y alimentación (mezcla)

20. El equilibrio de oxígeno fue bueno indicando la fidelidad de los datos.

25. El presente invento proporciona un método nuevo y mejorado de eliminar sub-productos clorados indeseables que se obtienen normalmente cuando se producen derivados clorados de etileno, tal como en la producción de cloruro de vinilo. El presente método va todavía mas lejos al permitir la oxidación catalítica recuperar el cloro contenido en los productos de desecho en forma de cloruro de hidrógeno que luego es utilizable en la etapa de oxihidrocloración en la produc-

ción de derivados clorados de etileno.

- Hasta ahora el cloruro de hidrógeno se ha recuperado de los sub-productos clorados indeseables mediante incineración utilizando metano como combustible. Sin embargo, este método es muy costoso e inseguro. Por otra parte, un procedimiento de este tipo es muy poco práctico debido a que el costo de recuperación supera en cinco veces el precio de mercado del cloruro de hidrógeno. Por otra parte, el presente procedimiento es económico debido a que no es necesario combustible adicional reduciendo así, sustancialmente, el costo de la recuperación. Asimismo, el nuevo método es ventajoso debido a que las temperaturas utilizadas permiten el intercambio de calor para generar vapor o la energía calorífica producida puede utilizarse en precalentar las corrientes de alimentación en la producción de derivados clorados de etileno. Otra ventaja del presente procedimiento consiste en que no se produce sustancialmente cloro elemental o libre resultando así en solo una cantidad insignificante de corrosión del equipo. Numerosas otras ventajas del presente invento resultarán obvias para los expertos en la técnica.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Si bien el presente invento se ha descrito con respecto a sus realizaciones específicas, a los expertos en el arte les resultarán obvias ciertas modificaciones y equivalentes y se entenderá que quedan incluidas dentro del alcance del presente invento, que únicamente quedará limitado por el razonable alcance de las reivindicaciones que siguen.
- 25.

REIVINDICACIONES

5. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente U.S.A. nº 490.512 del 22 de Julio de 1974.

10. 1.- Un procedimiento para producir derivados clorados de etileno, que comprende la etapa de oxihidrocloración en la que el cloruro de hidrógeno se hace reaccionar con oxígeno y etileno o un derivado de etileno clorado, caracterizado porque comprende separar, en una corriente de dicho proceso cualquier derivado de etileno clorado indeseado y otros sub-productos, inyectar dicha corriente en un lecho catalítico de combustión constituido por del 10% al 50% en peso de Cr_2O_3 y del 90% al 50% en peso de un material elegido del grupo constituido por Al_2O_3 , SiO_2 y una mezcla de Al_2O_3 y SiO_2 , inyectar aire en dicho lecho junto con la citada corriente, mantener dicho lecho a una temperatura comprendida entre alrededor de $300^{\circ}C$ y alrededor de $450^{\circ}C$ para producir una mezcla de gases calientes de combustión conteniendo, esencialmente, cloruro de hidrógeno y esencialmente exento de cloro elemental y materias clorohidrocarbúricas, y reciclar dicha mezcla de gases a dicha etapa de oxihidrocloración.

25. 2.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho catalizador se mantiene bajo una presión comprendida entre 25 y 150 libras por pulgada cuadrada.

3.- Un procedimiento, de conformidad con la rei-

vindicación 1, caracterizado porque dicho catalizador de combustión tiene un área superficial de, por lo menos, 50 metros cuadrados por gramo.

5. 4.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho lecho catalítico de combustión se fluidifica mediante la inyección del aire oxidado.

10. 5.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el derivado clorado de etileno es cloruro de vinilo.

15. 6.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicha corriente se encuentra en contacto con dicho lecho catalítico de combustión durante un período comprendido entre unos 10 y unos 50 segundos.

20. 7.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho catalizador de combustión está constituido preferentemente por 20% en peso de Cr_2O_3 y el 80% en peso de Al_2O_3 .

25. 8.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la energía calorífica producida en dicho lecho catalítico de combustión se utiliza para precalentar las corrientes de alimentación de material en dicho procedimiento de producción de derivados clorados de etileno.

9.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque dicho catalizador de combustión tiene un área superficial de, por lo menos, 50 metros

cuadrados por gramo y porque dicho lecho se fluidifica mediante la inyección de dicho aire.

5. 10.-- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado porque el derivado clorado de etileno es cloruro de vinilo.

11.-- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado porque dicha corriente se pone en contacto con dicho lecho catalítico de combustión durante un período comprendido entre unos 10 y unos 50 segundos.

10. 12.-- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 11, caracterizado porque el derivado clorado de etileno es cloruro de vinilo.

15. 13.-- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 7, caracterizado porque dicho lecho catalítico se mantiene bajo una presión comprendida entre 25 y 100 libras por pulgada cuadrada y porque dicho catalizador de combustión tiene un área superficial de, por lo menos, 50 metros cuadrados por gramo.

20. 14.-- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 13, caracterizado porque dicho lecho catalítico de combustión se fluidifica mediante la inyección de dicho aire y porque dicha corriente se pone en contacto con dicho lecho catalítico de combustión durante un período comprendido entre unos 10 y unos 50 segundos.

25. 15.-- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque el derivado clorado de etileno es cloruro de vinilo.

16.-- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 15, caracterizado porque la energía calorífica

producida en dicho lecho catalítico de combustión se utiliza para precalentar las corrientes de alimentación de material de dicho procedimiento para la producción de derivados clorados de etileno.

17.- Un procedimiento para producir derivados clorados de etileno.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 27 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 26 de Mayo de 1975

P.a.

p. p.

Firmado JOSÉ L. MORA