

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București

ROMANIA



(11) Nr. brevet: **109839 B1**
(51) Int.Cl.⁶ C 07 C 21/06//
B 01 J 27/128

BREVET DE INVENȚIE

(12)

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **92-0831**

(22) Data de depozit: **19.06.92**

(30) Prioritate: 20.06.91 BE 09100600

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.06.95 BOPI nr. 6/95

(45) Data publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 87092; EP 0340416 A₁

(71) Solicitant: SOLVAY (Société Anonyme) Bruxelles, BE

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: Michel Strebelle, André Devos, BE

(54) Sistem catalitic de hidroclorurare și procedeu de obținere a clorurii de vinil, în prezența acestui sistem catalitic

(57) Rezumat: Prezenta invenție se referă la un sistem catalitic de hidroclorurare, constituit cel puțin dintr-un compus de metal, din grupa a VIII-a și un clorhidrat al unei amine grase și un solvent

organic, precum și la un procedeu pentru obținerea clorurii de vinil, în prezența acestui sistem catalitic.

Revendicări: 8

RO 109839 B1



Prezența invenție se referă la un sistem catalitic, de hidroclorurare și la un procedeu de fabricare al clorurii de vinil, prin hidroclorurarea acetilenei, în prezența unui astfel de sistem catalitic.

Se știe că fabricarea clorurii de vinil, prin reacția dintre acetilenă și acid clorhidric, este realizată clasic în fază gazoasă, într-un reactor cu pat fix, în prezența unui catalizator solid heterogen pe bază de clorură de mercur pe suport. În principal, pentru motive de toxicitate, există la ora actuală un interes crescând, pentru sistemele catalitice lipsite de compuși de mercur. Diverși catalizatori destinați să înlocuiască catalizatorii actuali au fost descoperiți în ultimul timp. De exemplu, cererea de brevet japoneză 52/136104 neexaminată, descrie un procedeu de hidroclorurare a acetilenei din halogenuri de metale solide depune pe cărbune activ. Totuși, până în prezent, durata vieții unor astfel de catalizatori alternativi destinați unor procedee în fază gazoasă, rămâne mult inferioară celei a catalizatorilor pe bază de compuși de mercur.

Există în literatură câteva exemple de hidroclorurare a acetilenei, în prezența unui mediu catalitic lichid. Brevetul DE 709000, descrie un procedeu de preparare al halogenurilor de vinil, prin punerea în contact la temperaturi ridicate a acetilenei cu o masă topită de săruri halogenohidrice de baze organice, înglobând un catalizator uzual.

Ca baze organice sunt luate în considerare aminele alifatică, aromatice sau heterociclice și amestecuri ale lor. În conformitate cu acest brevet, se obține clorură de vinil prin dispersarea acidului clorhidric și a acetilenei într-un amestec constituit din 350 părți în volum piridină, 350 părți în volum dietilamină și 100 părți în greutate clorură de mercur, menținut la 220 ... 225°C. Certificatul de autor SU 237116 descrie folosirea unei soluții apoase de acid, conținând 46% în greutate clorură cuproasă și de la 14 la 16% în greutate un clorhidrat de metil-, dimetil- sau trimetilamină. Cererea de brevet japoneză 52/136103, neexaminată, prezintă un procedeu de preparare a clorurii de vinil, prin reacția acetilenei cu acid clorhidric în prezența unui catalizator preparat prin suspendarea în apă sau într-un solvent organic a unui sistem binar selecționat dintre clorură de paladiu, eventual modificat cu

o clorură de metal de tranziție cu valență variabilă. Cererea de brevet EP-A-0340416 prezintă un procedeu de preparare a clorurii de vinil, prin reacția acetilenei cu acid clorhidric, în prezența unui compus de paladiu drept catalizator într-un solvent constituit dintr-o amidă alifatică sau cicloalifatică, la o temperatură superioară temperaturii ambiante. Deși acest procedeu permite atingerea unor randamente ridicate, a reieșit că, în condițiile de reacție, acest sistem catalitic se degradează progresiv, formând produși negricioși de aparență cărbunoasă.

Aceste sisteme catalitice prezintă următoarele dezavantaje :

- au o durată de funcționare redusă ;
- prezintă instabilitate și fenomene de degradare ;
- presupun utilizarea unor compuși de mercur volatili și toxici.

Sistemul catalitic de hidroclorurare, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că el este constituit din cel puțin un compus al unui metal din grupa a VIII-a, ales dintre compușii de paladiu și compușii de platină, un clorhidrat al unei amine grase, care are temperatura de topire mai mare de 25°C și conține mai mult de 8 atomi de carbon, și un solvent organic, ales dintre hidrocarburi alifatică, cicloalifatică și aromatice și amestecuri ale acestora.

Procedeu de obținere a clorurii de vinil, conform invenției, constă în reacția dintre acetilenă și acid clorhidric la o temperatură cuprinsă între temperatura ambiantă și circa 280°C, în prezența unui sistem catalitic lichid, care conține cel puțin un compus al unui metal din grupa VIII, ales dintre compușii de paladiu și compușii de platină, un clorhidrat al unei amine grase, care are temperatura de topire, mai mare de 25°C și conține mai mult de 8 atomi de carbon și un solvent organic ales dintre hidrocarburi alifatică, cicloalifatică și aromatice și amestecuri ale acestora, acidul clorhidric și acetilena fiind introduși în reacție, într-un raport molar între aproximativ 0,5 și aproximativ 3.

Problema pe care o rezolvă invenția este găsirea unui sistem catalitic de hidroclorurare lipsit de compuși de mercur.

Invenția se referă la un sistem catalitic lichid de hidroclorurare, în particular de

hidroclorurare a acetilenei. Acest sistem catalitic cuprinde cel puțin un compus de metal din grupa a VIII-a, un clorhidrat de amină grasă al cărui punct de fuziune este peste 25°C și un solvent organic. Prin amină grasă, se înțelege orice amină sau amestecuri de amine conținând un număr ridicat de atomi de carbon, de exemplu, mai mult de 8 atomi de carbon, prezentând o structură moleculară puțin ramificată sau neramificată. Aminele preferate sunt cele care cuprind de la 10 la 20 atomi de carbon. Această structură moleculară puțin ramificată sau neramificată permite reacția aminei grase cu acidul clorhidric și explică punctele de fuziune ridicate ale clorhidraților acestor compuși. Aminele răspunzând definiției de amină grasă de mai sus sunt, de exemplu, decilamina, undecilamina, dodecilamina, trimetildodecilamina.

Rezultatele bune au fost obținute cu un sistem catalitic conținând clorhidratul de dodecilamină.

Compușii de metale din grupa a VIII-a folosiți în sistemele catalitice din prezenta invenție sunt, în general, aleși dintre compușii de fier, de cobalt, de nichel, de ruteniu, de rodiu, de paladiu, de osmiu, de iridiu, de platină, sau din amestecurile lor. Sunt preferate clorurile acestor metale din grupa a VIII-a, dar se poate utiliza orice alt compus care se poate transforma în clorură în prezența acidului clorhidric, în timpul preparării sistemului catalitic.

De preferință, compusul de metal din grupa a VIII-a folosit în prezenta invenție este ales dintre compușii de platină și compușii de paladiu, cum ar fi clorură de platină (II) sau clorură de paladiu (II), o platinclorură sau o paladoclorură de metale alcaline sau de metale alcalino-pământoase, de exemplu, $\text{Na}_2(\text{PtCl}_4)$, $\text{Na}_2(\text{PdCl}_4)$, $\text{K}_2(\text{PtCl}_4)$, $\text{K}_2(\text{PdCl}_4)$, $\text{Li}_2(\text{PtCl}_4)$, $\text{Li}_2(\text{PdCl}_4)$, $(\text{NH}_4)_2(\text{PtCl}_4)$ și $(\text{NH}_4)_2(\text{PdCl}_4)$, acid hexacloroplatinic sau sărurile sale, de exemplu Na_2PtCl_6 , K_2PtCl_6 , Li_2PtCl_6 compuși de paladiu în care paladiu are o valență ridicată, ca Na_2PdCl_6 , K_2PdCl_6 , Li_2PdCl_6 , etc. Se pot folosi, de asemenea, complecși de metale din grupa a VIII-a în care metalul are o valență 0, cum ar fi complecșii $\text{Pt}(\text{P}\phi_3)_2$, $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_2$, $(\text{P}\phi_3)\text{Pt}(\text{CO})$ etc., pot fi, de asemenea, utilizate amestecuri de compuși de metale din grupa a VIII-a.

Compușii de metale din grupa a VIII-a, preferați în mod deosebit, sunt clorura de platină (II) și clorura de paladiu (II). Compusul de metal din grupa a VIII-a cel mai preferat este clorura de paladiu (II). Alegerea naturii solventului organic introdus în lucru, în procedeul conform invenției, este condiționată în special de necesitatea ca acesta să fie inert față de reactivi în condițiile de reacție, să fie miscibil cu clorhidrații de amină grasă, la temperatura de reacție și să fie capabil să-l solubilizeze la o temperatură inferioară punctului său de fuziune. De altfel, pentru motive de securitate și de facilitare a folosirii, se dă preferință solventilor organici puțin volatili. Alegerea solventului organic este influențată, de asemenea, de capacitatea sa de absorbție a acetilenei. Solvenții care satisfac diversele criterii expuse mai sus sunt aleși dintre hidrocarburile alifaticе, cicloalifaticе și aromatice și amestecuri ale lor, de exemplu parafinele C_7 până la C_{15} și alchilbenzenii. Pentru considerente de natură economică, solventul introdus în lucru este ales, de preferință, dintre produșii comerciali constituienți din amestecuri de hidrocarburi alifaticе, cum ar fi solventul ISOPAR de la Esso sau solventul SHELLSOL K de la Shell sau amestecuri de compuși aromatici, cum ar fi solventul SOLVESSO de la Esso sau solventul SHELLSOL AB de la Shell.

Solvenți care au dat bune rezultate sunt solvenții alifatici saturați, cum ar fi solventul SHELLSOL K constituit din fracțiuni petroliere având punct de fierbere cuprins între aproximativ 190% și aproximativ 250°C.

Alți solvenți de luat în considerare pe baza diverselor criterii date mai sus sunt anumiți compuși halogenați grei, cum ar fi halogenclorură, halogenbenzeni și alți derivați halogenați ai compușilor aromatici.

Sistemul catalitic, preferat în mod deosebit, conține clorhidratul de dodecilamină, clorură de paladiu (II) și un solvent alifatic, cum ar fi solventul SHELLSOL K. Un astfel de sistem catalitic posedă o mare activitate catalitică și o selectivitate în clorură de vinil care poate depăși 99%. În plus, acest sistem nu se degradează aproape de loc în decursul timpului.

Raportul în greutate între solventul organic și clorhidriatul de amină grasă este, în

general, peste 0,1. De preferință, acest raport este superior sau egal cu aproximativ 0,5. În condițiile preferate particular, este superior sau egal cu aproximativ 0,8. În general, acest raport este inferior sau egal cu aproximativ 20. De preferință, este inferior sau egal cu aproximativ 10. În condiții preferate în mod deosebit, el este inferior sau egal cu aproximativ 8.

Conținutul în compus de metal din grupa a VIII-a în sistemul catalitic exprimat în milimoli pe litru de soluție de sistem catalitic este, în general, superioară sau egală cu aproximativ 10 mmol/l. Conținutul în compus de metal din grupa a VIII-a în sistemul catalitic este, în general, inferior sau egal cu aproximativ 200 mmol/l, de preferință inferior sau egal cu 100 mmol/l. Cu toate că acest lucru nu este indispensabil, este totuși preferabil ca tot compusul de metal din grupa a VIII-a conținut în sistemul catalitic este preparat prin dizolvarea sau dispersia cantității dorite de compus de metal din grupa a VIII-a în amina grasă sau în amestecul de amină grasă/solvent organic, prin încălzirea acestei soluții la o temperatură superioară temperaturii de fuziune a clorhidratului de amină grasă, apoi prin saturarea acestei soluții cu acid clorhidric provocând formarea clorhidratului aminei grase. Totuși, este posibil, de asemenea, deși mai puțin practic, să fie saturată mai întâi amina grasă sau amestecul de amină grasă/solvent organic, în prealabil încălzit cu acid clorhidric pentru a se forma clorhidratul de amină grasă, apoi să se introducă compusul de metal din grupa a VIII-a în clorhidratul de amină grasă sau în amestecul acestuia cu solventul organic. În mod obișnuit, cantitatea de compus din grupa a VIII-a folosită, este astfel încât, în sistemul catalitic, tot compusul de metal din grupa a VIII-a se găsește în formă dizolvată, se poate, totuși, introduce, de asemenea, în lucru un compus de metal din grupa a VIII-a în cantitate sau de natură, astfel ca o funcțiune cel puțin din acest compus să fie prezentă în sistemul catalitic sub formă solidă dispersată, fără a aduce prejudicii invenției.

Invenția se referă, de asemenea, la un procedeu de fabricare a clorurii de vinil prin hidroclorurarea acetilenei, în prezența unui sistem catalitic lichid, cuprinzând cel puțin un

compus de metal din grupa a VIII-a, un clorhidrat de amină grasă al cărui punct de fuziune este superior lui 25°C și un solvent organic. Natură și proporțiile constituenților sistemului catalitic introdus în lucru în procedeul conform invenției sunt cele definite mai sus.

Procedeul, conform invenției, este realizat de la temperatură ambiantă până la aproximativ 200°C. La temperatură mai înaltă, sistemul catalitic are tendințe de a se degrada rapid. În general, temperatura de reacție este astfel încât tot clorhidratul de amină grasă este în soluție. Temperatura de reacție preferată, adică aceea oferind cel mai bun compromis între productivitate, randament și stabilitatea mediului catalitic, este superioară sau egală cu aproximativ 80°C. Cele mai bune rezultate sunt obținute la temperaturi superioare sau egale cu aproximativ 20°C. De preferință, temperatura de reacție nu depășește aproximativ 180°C. O temperatură de reacție inferioară sau egală cu aproximativ 170°C este preferată în mod particular. Procedeul, conform invenției, este efectuat, în general, la presiunea atmosferică sau la o presiune ușor superioară compatibilă cu regulile de securitate a manipulării acetilenei, adică nedepășind aproximativ 1,5 bari.

Procedeul de fabricare a clorurii de vinil prin hidroclorurarea acetilenei, conform invenției, este realizat prin punerea în contact în orice reactor adecvat, a reactivilor gazoși, - acetilenă și acid clorhidric - cu sistemul catalitic lichid. Procedeul, conform invenției, poate fi realizat clasic în orice aparatură care favorizează schimbul gaz-lichid, cum ar fi o coloană cu talere sau o coloană înecată cu umplutură. Un alt mod de punere în lucru a procedurii permițând schimburi bune de materii între fazele lichidă și gazoasă cpmst* în folosirea unui reactor în contracurent, eventual de tipul cu umplutură cu pat stropit, sistemul catalitic lichid scurgându-se pe umplutură, în contracurent cu fluxul gazos de reactivi.

În procedeul conform invenției, raportul molar între acidul clorhidric și acetilena introduse în reactor este, în general, superior sau egal cu aproximativ 0,5. De preferință, acest raport este superior sau egal cu 0,8. În general, acest raport molar este inferior sau egal cu aproximativ 3. Au fost obținute

rezultate bune cu un raport molar între acidul clorhidric și acetilena introduse în reactor inferior sau egal cu aproximativ 1,5. Acetilena și acidul clorhidric pot fi aduse în contact în reactor, sau de preferință, amestecate înaintea introducerii lor în reactor.

În scopul măririi cantității de acetilenă dizolvată în faza catalitică lichidă, este posibil, de asemenea, un procedeu în care numai acetilena este introdusă în reactor sub formă gazoasă, unde reacționează cu acidul clorhidric prezent în faza lichidă sub formă de clorhidrat, clorhidratul de amină grasă din sistemul catalitic fiind regenerat prin punerea în contact a unei navețe lichide care înglobează amina grasă cu acid clorhidric în sfera reatorului.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- sistemul catalitic propus este stabil deosebit de activ și nu se degradează în condițiile de reacție. În plus, acest sistem evită vaporizarea sărurilor metalice în instalație;

- procedeul de obținere a clorurii de vinil prin hidroclorurarea acetilenei în prezența acestui sistem catalitic permite asigurarea unei selectivități mărite și deci diminuarea sub-produșilor.

În continuare, se dau exemple de realizare a invenției. Exemplele de la 1 la 5 sunt realizate conform invenției. Exemplele de la 6(C) la 8(C) sunt realizate ca titlu de comparație.

Exemplele de la 1 la 3. Sistemul catalitic este preparat plecând de la dodecilamină, clorură de paladiu (II) și solvent SHELLSOL K. Solventul SHELLSOL K este un produs comercializat de Shell, constituit dintr-un amestec de hidrocarburi, în principal

de natură alifatică. Produsul utilizat în aceste exemple are un punct de fierbere inițial de 195°C și un punct de fierbere final de 245°C.

Dodecilamina este mai întâi amestecată cu cantități variabile de solvent SHELLSOL K, apoi sunt introduse sub agitare într-un litru de soluție, 4 g de soluție de paladiu (II) sau 22,6 mmol. Sistemul catalitic este apoi preparat prin saturarea soluției cu acid clorhidric gazos.

Reacția între acetilenă și acid clorhidric este realizată în modul următor :

Un reactor din pyrox cu volum intern de 45 ml, echipat cu o manta dublă, în care circulă ulei purtător de căldură și cu un dispozitiv de introducere a reactivilor constituit dintr-un barbotor de sticlă fritată, destinat să asigure dispersia gazelor în mediul lichid, este încărcat cu 30 ml dintr-o soluție constituită din dodecilamină, clorură de paladiu (II) și un solvent SHELLSOL K.

Soluția este încălzită la 150°C, în reactor se introduce un flux gazos, conținând un amestec de acid clorhidric și acetilenă cu un raport molar HCl/C₂H₂ de 1,17. Timpul de ședere a gazelor în reactor, adică raportul între volumul reactorului și debitul volumetric al reactivilor la temperatura de reacție este de 4,9 s. Produsul gazos care iese din reactor este analizat prin cromatografie în fază gazoasă. Singurele produse de reacție observate sunt clorura de vinil (CV) și 1-clorprenul (1CPr). Rezultatele sunt prezentate în tabelul 1. Randamentul este definit ca raportul molar între CV produs și acetilena introdusă în reactor. Selectivitatea este calculată ca raportul molar între CV produs și suma (CV +(2 x 1CPr).

Tabelul 1

Nr. exp.	Raport în greutate dodecilamină solvent SHELLSOL K	Randament (%)	CV produs (g.h ⁻¹ .l ⁻¹)	Selectivitate	Observații
1.	50/50	42,4	258	99,1	
2.	25/75	59,4	361	97,5	
3.	10/90	57,3	348	96,0	ușoară degradare a mediului de reacție

Exemplele de la 4 la 5. In aceeași manieră, ca în exemplul 1, sunt preparate două sisteme catalitice cu cantități variabile de dodecilamină și de solvent SHELLSOL K, dar clorura de paladiu este înlocuită cu 15 mmol/l de clorură de platină (II).

Reacția de hidroclorurare a acetilenei este efectuată în aceleași condiții ca în exemplele de la 1 la 3. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 2, în aceleași condiții ca în exemplele de la 1 la 3.

Tabelul 2

Nr. exp.	Raportul în greutate dodecilamină / solvent SHELLSOL K	Randament (%)	CV produs (g.h ⁻¹ .l ⁻¹)	Selectivitate (%)
4	25/75	5,1	31	98,9
5	10/90	7,6	46,2	97,0

Exemplul 6(C). In aceleași condiții, ca și în exemplul 1, este preparat un sistem catalitic, dar în absența solventului organic în soluție. Sistemul catalitic obținut prin saturarea soluției este solid, chiar la 150°C, ceea ce face imposibilă realizarea reacției de hidroclorurare a acetilenei în reactorul utilizat.

Exemplul 7(C). In aceleași condiții, ca la exemplul 1, este preparat un sistem catalitic, dar în absența dodecilaminei în soluție.

Reacția de hidroclorurare a acetilenei

este efectuată în aceleași condiții ca în exemplele precedente. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 3.

Exemplul 8(C). In același mod, ca la exemplul 1, este preparat un sistem catalitic, dar dodecilamina este înlocuită cu dimetilformamidă.

Reacția de hidroclorurare a acetilenei este efectuată în aceleași condiții ca în exemplele precedente. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

Nr. exp.	Randament (%)	CV produs (g.h ⁻¹ .l ⁻¹)	Selectivitate (%)	Observații
7(C)	0,3	2	n.d.	Degradarea mediului reacțional
8(C)	19	116	93,2	Degradarea mediului reacțional

Revendicări

1. Sistem catalitic de hidroclorurare, caracterizat prin aceea că este constituit din cel puțin un compus al unui metal din grupa a VIII-a, ales dintre compușii de paladiu și compușii de platină, un clorhidrat al unei amine grase, care are temperatura de topire mai mare de 25°C și conține mai mult de 8 atomi de carbon, și un solvent organic, ales dintre hidrocarburi alifaticе, cicloalifaticе și aromaticе, și amestecuri ale acestora.

2. Sistem catalitic, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, clorhidratul de amină conține între 10 și 20 atomi de carbon.

3. Sistem catalitic, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că raportul volumetric dintre solvent și clorhidratul de amină este cuprins între 0,1 și 20, iar concentrația de compus metalic per litru de sistem catalitic.

4. Procedeu de obținere a clorurii de vinil, prin reacția acetilenei cu acid clorhidric,

caracterizat prin aceea că reacția se efectuează la o temperatură cuprinsă între temperatura ambiantă și circa 200°C, în prezența unui sistem catalitic lichid, care conține cel puțin un compus al unui metal din grupa VIII, ales dintre compușii de paladiu și compușii de platină, un clorhidrat al unei amine grase, care are temperatura de topire, mai mare de 25°C și conține mai mult de 8 atomi de carbon și un solvent organic ales dintre hidrocarburi alifaticе, cicloalifaticе și aromatice și amestecuri ale acestora, acidul clorhidric și acetilena fiind introduși în reacție, într-un raport molar între aproximativ 0,5 și aproximativ 3.

5. Procedeu, conform revendicării 4, caracterizat prin aceea că, clorhidratul de amină conține între 10 și 20 atomi de carbon.

6. Procedeu, conform revendicării 4, caracterizat prin aceea că în sistemul catalitic, raportul volumetric dintre solvent și clorhidratul de amină este cuprins între 0,1 și 20, iar concentrația de compus metalic de paladiu sau platină variază între 1 și 200 mmoli compus metalic per litru de complex catalitic.

7. Procedeu, conform revendicării 4, caracterizat prin aceea că reacția se efectuează la o temperatură cuprinsă între 80 și 180°C.

8. Procedeu, conform revendicării 4, caracterizat prin aceea că acidul clorhidric și acetilena se introduc în reacție la un raport molar cuprins între aproximativ 0,8 și aproximativ 1,5.

Președintele comisiei de examinare: ing. Barbu Mara
Examinator: ing. Pușcaș Corina

