

AÑO 1959

Expediente núm.



246364

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

246364

PATENTE DE INVENCION

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCION por VEINTE años, en España

a favor de

SOLVAY & CIE,

belga, de nacionalidad

domiciliado en 33 rue Prince Albert,

calle de Ixelles, Bruselas, Bélgica. núm. XXX

por:

UN PROCEDIMIENTO DE HALOGENACION DE HIDROCARBUROS

Nº 12351

Agente Sr. ELZABURO

23 ENE 1959

246364



1959

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SOLVAY & CIE., entidad belga, establecida en 33 rue Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE HALOGENACION DE HIDROCARBUROS".-

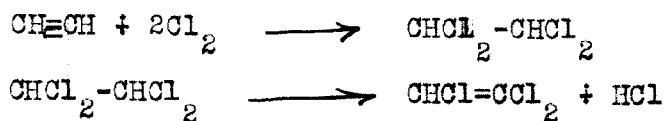
La presente invención se refiere a un procedimiento de halogenación de hidrocarburos, particularmente a un procedimiento de cloración del acetileno por medio de cloro gaseoso en presencia de un material adsorbente y eventualmente de catalizadores, sin que haya que temer ningún peligro de explosión.

Otro objeto de la invención es un procedimiento de preparación continuo, en una sola etapa de tricloroetileno por pirólisis del tetracloroetano obtenido por la cloración del acetileno con cloro gaseoso en presencia de una materia adsorbente y eventualmente de catalizadores, empleando el cloro y el acetileno en cantidades prácticamente estequiométricas según



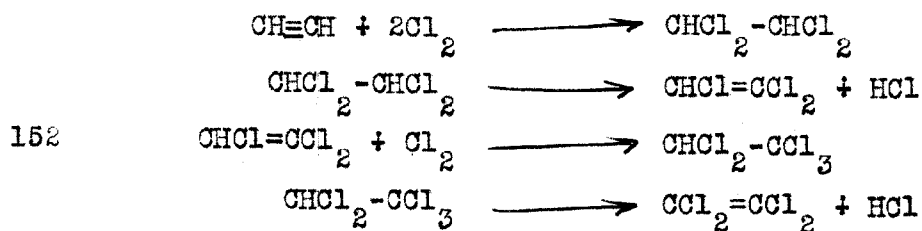
246364

las reacciones:



5 sin que sea necesario separar el tetracloroetano para someterle a la pirólisis en un dispositivo diferente.

Otro objeto de la invención es un procedimiento de preparación continuo en una sola etapa, de tetracloroetileno, por pirólisis clorada de tetracloroetano obtenido por la cloración del acetileno mediante cloro gaseoso en presencia de una materia adsorbente, y eventualmente de catalizadores, empleándose el cloro y el acetileno en cantidades prácticamente estequiométricas según las reacciones:



sin que sea necesario separar el tetracloroetano para someterle a la pirólisis clorada en un dispositivo diferente.

Otro objeto de la invención es un procedimiento de preparación de tri- y/o de tetracloroetileno, con exclusión de cantidades sustanciales de cualquier otro producto, por pirólisis y/o pirólisis clorada del tetracloroetano obtenido por la cloración del acetileno mediante cloro gaseoso, en presencia de una materia adsorbente y eventualmente de catalizadores, sin que sea necesario separar el tetracloroetano para someterle a la pirólisis clorada en un dispositivo diferente.

Hasta la fecha, la preparación industrial del tri- y del tetracloroetileno partiendo del acetileno, consistía en preparar el tetracloroetano que se separaba del medio reaccional y se sometía a la pirólisis o pirólisis clorada para obtener respecti-



246364

vamente el tri- o el tetracloroetileno. El tetracloroetano se  
obtiene por la cloración del acetileno, pero, como esta reac-  
ción presenta peligros de explosión, conviene efectuar la reac-  
ción del cloro sobre el acetileno en un medio disolvente tal  
5 como el tetracloroetano.

No obstante, se ha propuesto ya clorar el acetileno pa-  
ra obtener el tetracloroetileno sin pasar por la separación in-  
termedia del tetracloroetano formado. Para conseguir esto, se  
ha preconizado mezclar el cloro y el acetileno en relaciones  
10 volumétricas cloro/acetileno comprendidas entre 6/1 y 10/1 en  
un recipiente lleno de arena. Si la velocidad de traslación de  
la mezcla gaseosa en el recipiente es grande, no se produce  
ninguna reacción; pero, si a la salida de este recipiente, se  
hace llegar la mezcla gaseosa a una zona muy grande de manera  
15 que su velocidad de traslación disminuya fuertemente, y si se  
somete esta zona a una temperatura de 400 a 600° C., el produc-  
to de reacción comprende una parte principal de tetracloroeti-  
leno, mientras que si se mantiene la zona a una temperatura de  
de 200 a 400° C., no se forma tetracloroetileno.

20 El inconveniente de este procedimiento es que exige un  
exceso enorme de cloro que puede corresponder hasta más del  
triple de la cantidad estequiométrica necesaria para obtener  
el tetracloroetileno, y en razón de la temperatura elevada en  
la zona de reacción, es preciso que el recipiente esté construí-  
25 do con materiales especiales, resistentes y costosos.

Se ha propuesto también efectuar la preparación de tetra-  
cloroetileno por cloración del acetileno en un lecho fijo de car-  
bón activo o de gel de sílice mantenido a 300-400° C. Si, en es-  
te caso, se utilizan mezclas cloro/acetileno en una relación vo-  
30 lumétrica de 3/1, hay que introducir el mismo tiempo en el lecho

246374



fijo, 10 volúmenes de un gas de dilución por volumen de mezcla gaseosa reaccional con el fin de vehicular las calorías desprendidas.

El inconveniente de este procedimiento es que exige el empleo de una cantidad considerable de un gas de dilución, siendo así muy delicados los diferentes reglajes de la operación y el mantenimiento de la temperatura.

La solicitante ha comprobado que era posible halogenar los hidrocarburos, y particularmente clorar el acetileno por medio de cloro gaseoso sin ningún peligro de explosión y preparar tri- y/o tetracloroetileno por pirólisis y/o pirólisis clorada de este tetracloroetano, sin que sea necesario separar este último del medio reaccional antes de someterle a la pirólisis y/o la pirólisis clorada, por un procedimiento que no presenta ninguno de los inconvenientes de los procedimientos antes citados.

El procedimiento, objeto de la invención, se caracteriza porque la halogenación de los hidrocarburos, y particularmente la cloración del acetileno por medio de cloro gaseoso, se realiza en un lecho móvil de una materia adsorbente y, eventualmente, de catalizadores.

La solicitante ha comprobado el hecho sorprendente de que, por introducción de cloro y de acetileno en cantidades prácticamente estequiométricas en un lecho móvil de materia adsorbente, eventualmente en presencia de catalizadores, la reacción de cloración se realiza inmediatamente sin que se produzca ninguna explosión. La solicitante ha comprobado también que se puede realizar en el mismo lecho móvil la pirólisis y/o la pirólisis clorada del tetracloroetano, sin tener que separar este último del lecho móvil y recoger así respectivamente tri- y/o tetracloroetileno con rendimientos elevados, como pueden formarse productos clorados secundarios durante la pirólisis, hay que introducir



246364

una cantidad de cloro que corresponde a la formación de estos productos; sin embargo, reciclando los productos secundarios, se consigue utilizar una cantidad de cloro prácticamente estequiométrica.

5 Las ventajas de este procedimiento son importantes, Como consecuencia del calor de adsorción del cloro sobre la materia adsorbente y del calor de cloración del acetileno, no se necesitará ningún medio de calefacción especial para alcanzar y mantener la temperatura en la zona de pirólisis, puesto que las calorías desprendidas por la adsorción del cloro y la cloración del acetileno son vehiculadas por el lecho móvil hasta el sitio donde se utilizan para la pirólisis y/o la pirólisis clorada del tetracloroetano formado. Además, se comprueba que, cuando la temperatura alcanza 300-350° C. en la zona de pirólisis, se obtienen 10 rendimientos excelentes en hidrocarburos olefínicos clorados. Debido al hecho de que la cantidad de calor se reparte uniformemente a lo largo de la sección recta del lecho móvil, es decir, que no existe prácticamente gradiente de temperatura a lo largo de esta sección, como sucede para los procedimientos conocidos hasta la fecha en los que las zonas de reacción se calientan exteriormente y que, por lo tanto, la totalidad o por lo menos la mayor parte del calor se transmite por el interior del reactor, desaparecen por completo los problemas que plantea la corrosión de los materiales.

25 Como materia adsorbente, se elige de preferencia el carbón activo. Se puede utilizar el carbón de madera, el carbón animal, el gel de sílice o de alúmina.

Se puede operar eventualmente en presencia de catalizadores conocidos que favorecen las reacciones de cloración y de deshidrocloración, por ejemplo, los cloruros metálicos, tales como 30



23

246364

los cloruros de bario, de cinc, de manganeso, de níquel, de cobalto, de cobre, de hierro, de bismuto, etc.

5 Se ha observado que, cuando se opera en presencia de estos catalizadores, se obtienen ya buenos rendimientos en hidrocarburos olefínicos clorados cuando la temperatura de la zona de pirólisis del tetracloroetano es del orden de 250 a 300° C.

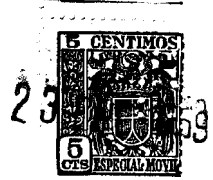
10 Sin que se anticipe ninguna teoría sobre este procedimiento de cloración del acetileno, la solicitante estima que se puede asimilar la materia adsorbente cargada de cloro a una solución de este gas en el adsorbente en cuya superficie se verifica la reacción de cloración.

15 Es evidente que, según las cantidades relativas de cloro y de acetileno que se empleen, se obtendrá preponderantemente tricloroetileno (relación molecular  $\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_2 = 2/1$ ), tetracloroetileno (relación molecular  $\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_2 = 3/1$ ), o una mezcla de los dos (relación molecular  $\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_2$  comprendida entre 2/1 y 3/1).

20 La gran ventaja del procedimiento es que puede realizarse en continuo, reciclando el lecho móvil a la cabecera del aparato. En este caso, el comienzo de la reacción se hace introduciendo una cantidad de cloro muy ligeramente superior a la cantidad de cloro contenida en los productos de salida, pequeño exceso que corresponde a la cantidad de productos clorados que quedan adsorbidos, a la temperatura de la reacción, sobre las partículas del lecho móvil. Pero al cabo de poco tiempo, no se introduce rigurosamente más que la cantidad de cloro correspondiente a la cantidad de cloro contenida en los productos que se quieren sacar.

30 La materia adsorbente puede reciclarse por medios mecánicos o, preferiblemente, por una corriente ascensional de gas. En este último caso se utiliza ventajosamente una parte del cloruro

246364



de hidrógeno formado durante las reacciones como fluido motor.

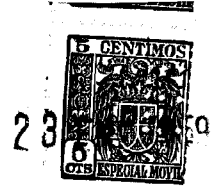
La invención se describirá ahora detalladamente con referencia a la figura única del dibujo adjunto y a los ejemplos siguientes que se dan a título ilustrativo. Hay que sobrentender que no limitan en modo alguno el alcance de la invención que es susceptible de numerosas variantes sin salir de su marco.

La figura representa de modo muy esquemático el dispositivo para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención.

En el reactor 1 se hace circular de arriba abajo un lecho móvil de materia adsorbente 2, por ejemplo carbón activo, que desciende desde un depósito de carga 3 y penetra en el reactor 1 por 4. La materia adsorbente 2 sale del reactor por 5 y, por mediación del soplador 6 y del conducto 7, se conduce al depósito 8.

Para seguir más fácilmente los detalles del procedimiento, se consideran las siguientes zonas del reactor, respectivamente de arriba abajo; una zona de refrigeración 8, una zona de adsorción 9, una zona de cloración 10, una zona de pirólisis 11 y una zona 12 de donde los productos terminados son evacuados y donde la materia adsorbente se encuentra en el mismo estado químico que a la entrada en el reactor, es decir, que los productos de reacción han sido evacuados, pero una pequeña cantidad de productos clorados permanece absorbida y circula continuamente por el reactor. Estos productos corresponden a la pequeña cantidad de cloro que se ha inyectado en exceso al comienzo de la operación.

En la zona de refrigeración 8 se encuentra un dispositivo 13 de refrigeración que tiene por objeto rebajar la temperatura de la materia adsorbente con el fin de favorecer la adsorción del cloro.



246364

En la zona de adsorción 9 se encuentra la tubuladura 14 de entrada del cloro, en tanto que la tubuladura de entrada 15 del acetileno se encuentra en la zona 10 que está provista además de un dispositivo de reglaje de la temperatura 16 que sirve eventualmente para suministrar calorías para iniciar la reacción de cloración únicamente al comienzo de la operación. En la zona de pirólisis 11 hay previsto un dispositivo de reglaje de la temperatura 17, que funciona automáticamente en relación con la temperatura que hay que mantener en esta zona.

La zona 12 está provista de una tubuladura 18 de salida para la evacuación de los productos acabados, los cuales pasan por el conducto 19 al refrigerante 20, donde se condensan los productos y donde se recupera el cloruro de hidrógeno en 21, recuperando los productos líquidos después de rectificación, en 22. Una parte del cloruro de hidrógeno puede enviarse por la canalización 23 hasta el soplador 6. Este cloruro de hidrógeno utilizado por el reciclaje del adsorbente se evacua por 24 y se recupera.

El cloro se introduce por 14, se adsorbe muy rápidamente sobre el carbón activo y desciende hacia las zonas inferiores en estado adsorbido sobre el carbón activo.

El acetileno se introduce por 15, encuentra la corriente descendente de carbón activo cargado de cloro adsorbido y la reacción de cloración se inicia enseguida en la superficie de la materia adsorbente. El cloro y el acetileno se introducen en cantidades relativas que dependen de los productos que se quieren obtener.

El dispositivo de reglaje de la temperatura 16 no sirve eventualmente más que para iniciar el ciclo de operaciones; cuando se ha cebado la reacción, no es necesario ya aportar calorías.

246364

23 E



En el esquema, se ha representado, para mayor facilidad de la explicación, la zona de cloración extendiéndose sobre una distancia bastante grande. En realidad, esta zona puede ser extraordinariamente pequeña y confundida casi con la zona de pirólisis, puesto que, debido al calor de adsorción del cloro sobre la materia adsorbente y el calor de reacción de la cloración del acetileno, la pirólisis del tetracloroetano puede comenzar casi instantáneamente. La pirólisis se efectúa en la zona 11 y el dispositivo de reglaje de la temperatura 17 sirve para aportar eventualmente frigorías. La temperatura reinante en esta zona está determinada por las condiciones de marcha y los productos que se quieren obtener. Así, por ejemplo, se ha comprobado que, en presencia de carbón activo, una temperatura de 300 a 350<sup>o</sup> C. en esta zona, daba rendimientos excelentes en tri- o tetracloroetileno. Por el contrario, si se opera en presencia de catalizadores conocidos, tales como los cloruros de bario, de cobalto, de níquel, de cobre, de hierro, de manganeso, de cinc, o de bismuto, una temperatura de 250 a 300<sup>o</sup> C. basta para obtener un buen rendimiento en tri- o en tetracloroetileno.

Los productos formados en la zona de pirólisis siguen el movimiento del lecho móvil y no pueden ascender hacia las zonas superiores, precisamente debido al movimiento del lecho móvil y a la introducción del cloro y del acetileno en las zonas superiores. Los productos acabados se evacuan por el conducto 18 y pasan por el refrigerante 20 donde se condensan, con excepción del cloruro de hidrógeno que se separa así y se recupera. Los productos condensados se rectifican después. La materia adsorbente liberada de los productos acabados está a una temperatura algo inferior a la que reina en la zona de pirólisis. Está siempre cargada de una pequeña cantidad de productos clorados que no pueden ser

246364



desorbidos más que a una temperatura más elevada. Pero como la materia circula en circuito cerrado, será suficiente introducir al comienzo de las operaciones una cantidad de cloro correspondiente a la formación de estos productos que quedan adsorbidos  
5 sobre la materia del lecho móvil.

La temperatura en la zona de pirólisis se regula, como se ha dicho arriba, por el dispositivo de reglaje de temperatura 17. Se puede también controlar por el juego de dispositivos de reglaje de temperatura 17 y 15. Este último pone la materia  
10 adsorbente a una temperatura que favorece la adsorción de cloro.

La velocidad del movimiento del lecho móvil de materia adsorbente está condicionada, evidentemente por las características de la adsorción del cloro sobre la materia porosa.

Las ventajas del procedimiento aparecen claramente: es  
15 continuo, no necesita más que un dispositivo de mínimo volumen con relación a los dispositivos utilizados hasta la fecha. No se necesita ningún medio de calefacción exterior para alcanzar y mantener las temperaturas necesarias a la realización del procedimiento. Como estas temperaturas se reparten de un modo regular por toda la anchura del lecho móvil, no existe gradiente de  
20 temperatura en la sección recta del reactor y, además, como la totalidad o por lo menos la mayor parte del calor necesario para la reacción se engendra y transmite al interior del reactor, no se plantearán ya los problemas de corrosión de los materiales como sucede en todos los procedimientos utilizados hasta  
25 ahora en los que las cámaras de reacción se calientan exteriormente. Por otra parte, el rendimiento en cloro es prácticamente de 100 % y no es necesario diluir los reactivos con cloro o con un gas inerte, lo que simplifica considerablemente las operaciones  
30 inherentes a la separación de los productos acabados.

246384



Además, los productos clorados recuperados durante la rectificación de los productos acabados pueden reciclarse para craquearlos en la zona de pirólisis. En este caso, conviene volatilizar los productos densos antes de reciclarlos a la zona de pirólisis. Por otra parte, cuando se quiere preparar exclusivamente tetracloroetileno, se podrá reciclar, además de los productos clorados secundarios, el tricloroetileno que se habrá formado en pequeñas cantidades.

Los ejemplos siguientes mostrarán la eficacia del procedimiento, objeto de la presente invención. Se ha observado que, por aplicación de dicho procedimiento, no se apreciaba ya nada de cloro ni de acetileno en los productos acabados, lo que implica, por tanto, un índice de conversión del cloro y del acetileno de 100 %.

EJEMPLO 1

La materia adsorbente utilizada es el carbón activo (NORIT RL II). Se inyecta el cloro y el acetileno en una relación molecular de 3,17/1. Las temperaturas que se mantienen en las diferentes zonas son: zona de adsorción: 172°C.; zona de cloración: 280°C., zona de pirólisis: 286°C.; la zona de eliminación de los productos acabados: 284°C. La reacción de cloración del acetileno se desarrolla sin ninguna explosión y se recoge tetracloroetileno con un rendimiento de 73 moléculas %, tricloroetileno con un rendimiento de 5 moléculas % y las 22 moléculas % restantes están constituidas por productos halogenados secundarios, particularmente hexacloroetano.

EJEMPLO 2.

Se opera como en el ejemplo anterior, salvo por lo que se refiere a las temperaturas. En la zona de adsorción, la temperatura era de 180°C; en la zona de cloración, 300°C; en la de piró-



246364

lisis, 350°C. y en la zona inferior, 325°C. Se ha obtenido, en este caso, tetracloroetileno con un rendimiento de 82 moléculas % para una relación molecular  $\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_2$  de 3,07/1. Se obtiene, además, tricloroetileno con un rendimiento de 5,5 moléculas % y productos clorados residuales con un rendimiento de 12,5 moléculas %. Estos productos residuales están constituidos en su mayor parte por hexacloroetano. Reciclando los productos de cabeza y de cola de la rectificación del tetracloroetileno, se ha podido rebajar la relación  $\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_2$  el valor 3 y se ha obtenido un rendimiento molecular en tetracloroetileno de 98-99%.

#### EJEMPLO 3.

Se ha operado con un lecho móvil de carbón activo y en presencia de un catalizador que es cloruro de bario. Se ha impregnado éste sobre el soporte a razón de 10 % en peso de carbón activo (NORIT RL II). Las temperaturas en las zonas de adsorción, de cloración, de pirólisis y de eliminación de los productos acabados eran, respectivamente, de 180, 270, 300 y 285°C. El cloro y el acetileno se inyectan a razón de 3 volúmenes de cloro para uno de acetileno. Los rendimientos obtenidos son tetracloroetileno, 76 moléculas %, tricloroetileno, 12 moléculas % y productos clorados secundarios, 12 moléculas %.

#### EJEMPLO 4

Se ha operado con el mismo lecho móvil que en el Ejemplo 3 y manteniendo las mismas temperaturas en las diferentes zonas, pero se han utilizado cantidades de cloro menores, siendo la relación molecular cloro/acetileno de 2.62/1. Los rendimientos obtenidos son: tetracloroetileno, 50 moléculas %, tricloroetileno, 44 moléculas % y productos clorados secundarios 6 moléculas %.

#### EJEMPLO 5

El lecho móvil está constituido por carbón activo y se



23

246364

opera en presencia de cloruro de cobalto. Este último está comprendido entre 5 y 7 % en peso con relación al carbón activo (NORIT RL II). Se opera con cantidades de cloro y de acetileno en una relación molecular 3/1. La temperatura en la zona de pirólisis es de 300°C. y se han obtenidos los rendimientos siguientes: tetracloroetileno, 82 moléculas %, tricloroetileno, 9 moléculas % y productos clorados secundarios, 9 moléculas %. Operando con una relación molecular  $Cl_2/C_2H_2$  de 2,62/1 y manteniendo la temperatura en la zona de pirólisis a 350°C., se obtiene el tetracloroetileno a razón de 51 moléculas %, el tricloroetileno, de 40 moléculas % y los productos clorados residuales, de 9 moléculas %.

#### EJEMPLO 6

El catalizador es el cloruro de níquel en la proporción de 9 gr. por 100 gr. de carbón activo. Para relaciones volumétricas cloro/acetilenos de 3/1, se observa, manteniendo la temperatura en la zona de pirólisis a 300°C., la formación de tetracloroetileno a razón de 73 moléculas %; de tricloroetileno, a razón de 19 moléculas % y de productos clorados secundarios, de 8 moléculas %.

Operando en las mismas condiciones con una relación volumétrica de cloro y de acetileno de 2,73/1, se observa la formación de tetracloroetileno a razón de 51 moléculas %, de tricloroetileno a razón de 38 moléculas % y de productos clorados secundarios, de 11 moléculas %.

Si se opera en presencia de cloruro de manganeso o de cloruro de cinc, se obtienen resultados análogos.

Si se quiere obtener una transformación completa del acetileno en una mezcla de tetracloroetileno y de tricloroetileno en la relación molecular prácticamente de 3/2, se reciclan los pro-



246364

ductos clorados secundarios y se mantiene una relación molecular de  $Cl_2/C_2H_2$  de 2,6.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Francia, con fecha 6 de Enero de 1958, bajo el número 755.220, se  
5 acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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 siguientes:

12. - Un procedimiento de halogenación de hidrocarburos, especialmente de cloración del acetileno por medio de cloro gaseoso, caracterizado porque la halogenación se realiza en un  
15 lecho móvil de materia adsorbente, eventualmente en presencia de catalizadores.

22. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1, aplicado a la preparación de tricloroetileno, obteniéndose  
20 el tricloroetileno en una sola etapa, por pirólisis del tetracloroetano obtenido por la cloración del acetileno mediante cloro gaseoso en un lecho móvil de materia adsorbente, eventualmente en presencia de catalizadores, empleándose el cloro y el acetileno en una relación molecular prácticamente igual a 2/1,  
25 sin separar el tetracloroetano para someterle a la pirólisis en un dispositivo diferente.

32. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1, aplicado a la preparación de tetracloroetileno, obteniéndose éste en una sola etapa, por pirólisis clorada del tetracloroetano  
30 obtenido por la cloración del acetileno mediante cloro gaseoso

246364

23 ENE 1959



5 en un lecho móvil de materia adsorbente, eventualmente en presencia de catalizadores, empleándose el cloro y el acetileno en una relación molecular prácticamente igual a 3/1, sin separar el tetracloroetano para someterle a la pirólisis clorada en un dispositivo diferente.

10 4<sup>a</sup>. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1, aplicado a la preparación de tri- y/o de tetracloroetileno, obteniéndose el tri- y/o el tetracloroetileno por la pirólisis y/o la pirólisis clorada del tetracloroetano obtenido por la cloración del acetileno mediante cloro gaseoso en un lecho móvil de materia adsorbente, eventualmente en presencia de catalizador, empleando el cloro y el acetileno en una relación molecular comprendida prácticamente entre 2 y 3, sin separar el tetracloroetano para someterle a la pirólisis y/o la pirólisis clorada en un dispositivo diferente.

15 5<sup>a</sup>. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 a 4, caracterizado porque los productos clorados secundarios separados en la rectificación del tri- y/o del tetracloroetileno, se reciclan a la zona de pirólisis.

20 6<sup>a</sup>. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos anteriores, caracterizado porque la materia adsorbente es de preferencia carbón activo, carbón de madera, carbón animal, gel de sílice o alúmina.

25 7<sup>a</sup>. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos anteriores, caracterizado porque la materia adsorbente es de preferencia carbón activo.

30 8<sup>a</sup>. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos anteriores, caracterizado porque se opera en presencia de un lecho móvil de una materia adsorbente impregnada de cloruros metálicos.

246364

23



9<sup>a</sup>. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos anteriores, caracterizado porque la materia adsorbente se recicla al reactor por medio de una corriente ascensional de cloruro de hidrógeno.

5 10<sup>a</sup>. - Un procedimiento de halogenación de hidrocarburos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de dieciséis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

23 ENE 1959

P.A.

*[Handwritten signature]*

