

287806

287806

PATENTE DE INVENCION

ICI 63/1 - Case G.16.055

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento de obtención de hidrocarburos clorados".

*Solicitante:*

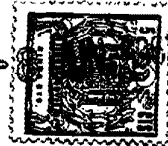
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, Inglaterra.

-----

Este invento se refiere a la fabricación de hidrocarburos clorados, con preferencia hidrocarburos alifáticos clorados, mediante una reacción de oxiclорación.

La denominación oxiclорación se utiliza

287806



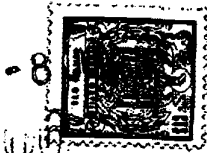
- para indicar una cloración realizada por reacción del material a clorar con cloruro de hidrógeno o cloro y un gas que contenga oxígeno, en presencia de un catalizador del tipo Deacon. En reacciones de esta naturaleza, es corriente el empleo, como catalizador, de cloruro de cobre sostenido en un sólido poroso e inerte tal como piedra pomez, alúmina activada o tierra de diatomeas.
5. El catalizador puede contener también un cloruro de metal alcalino, tal como cloruro potásico. Estos catalizadores se volatilizan lentamente a una temperatura de reacción sostenida. El problema de la volatilización del catalizador, es mayor con una capa o lecho fijo, que con una capa o lecho fluidizado. La transmisión de calor es inferior en la primera capa y, a causa de la naturaleza exotérmica de la reacción, en el interior de la capa se presentan zonas de temperatura elevada y, por tanto, una mayor volatilización. Hay que adoptar precauciones para mantener una transmisión eficiente de calor a través de la capa o lecho, y una temperatura prácticamente uniforme en dicha capa, tal como empleando capas o lechos regulados y diluyendo el catalizador con material inerte, por ejemplo grafito. Estas precauciones permiten la transmisión eficiente de calor, pero la actividad de la capa de catalizador cambia gradualmente con el tiempo y la conversión del hidrocarburo introducido en hidrocarburo clorado correspondiente, se reduce a causa de la pérdida de cataliza--
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

287806



dor en la capa o lecho.

5. Se ha comprobado que el descenso de actividad de un catalizador que contenga cloruro de cobre empleado en la oxiclорación de hidrocarburos o hidrocarburos clorados, puede reducirse introduciendo vapor de cloruro cuproso en la zona de reacción, en un punto anterior a su encuentro con el catalizador. Con preferencia, el vapor de cloruro cuproso se introduce con los gases alimentados al reactor. Utilizando la característica de este invento, el porcentaje de conversión del hidrocarburo en hidrocarburo clorado, puede conservarse durante periodos prolongados.
10. Si no se añade cloruro cuproso, por ejemplo en los gases introducidos, se pierde cloruro de cobre del catalizador en la fase gaseosa, y la concentración de catalizador en el caso de una capa no regulada, fija, aumenta gradualmente a un nivel elevado, cerca de la salida de la capa citada. Este aumento en la concentración de catalizador, vá acompañado por un descenso en la concentración en otras partes de la capa, dando ello por resultado el que los gases introducidos han experimentado una reacción muy pequeña cuando llegan a la parte concentrada de la capa. La reacción que luego se presenta, puede transformarse en incontrolable, y puede ocurrir la inflamación del hidrocarburo introducido. Esto significa que habrá una reduc-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



287800

- ción en la conversión en hidrocarburo clorado, y se presentará un punto caliente muy pronunciado - en la capa o lecho. Se origina también el cambio en la concentración del catalizador en una capa -
5. regulada, si no se añade vapor de cloruro cuproso a los gases introducidos. Una capa regulada es - aquella en la que se trata de controlar el excesivo recalentamiento y se dispone de tal modo que la -
10. primera parte de la capa, más próxima a la corriente o alimentación de entrada, contiene una concentración especial de catalizador, mientras que en - secciones sucesivas de la capa o lecho, la concentración de catalizador aumenta con respecto a la -
15. de la primera sección, y en relación con una sección anterior. En el empleo de una capa de esta naturaleza, la concentración del catalizador en las partes iniciales de la capa, desciende gradualmente con el tiempo, lo mismo que en una capa sin regular; se pierde cloruro de cobre en la fase gaseosa, y aumenta la concentración en el extremo de la
20. capa. Así, en lugar de que los gases introducidos, a medida que reaccionan se pongan progresivamente en contacto con una concentración creciente de catalizador, de tal modo que reaccionados casi por -
25. completo, entren en contacto con la mayor concentración de catalizador, los gases de introducción, casi sin reaccionar, entran en contacto con un - catalizador altamente concentrado. Esto, desde luego, puede dar lugar a que la reacción se transforme en incontrolable. En capas o lechos reguladas y
- 30.



28780

5. sin regular, la adición de cloruro cuproso a los gases de alimentación, impide la pérdida de cloruro de cobre del catalizador, manteniendo la actividad de éste, y restringe el movimiento del cloruro de cobre desde la parte próxima a los reactivos de entrada a la parte más elajada de dichos reactivos.

10. Esto restringe el movimiento de un punto caliente a lo largo de la capa de catalizador y reduce la caída en la proporción de reacción en el extremo de entrada de la capa, y aminora la temperatura del punto caliente.

15. De acuerdo con este invento, por tanto, se reivindica un procedimiento para la fabricación de hidrocarburos clorados, cloruro de hidrógeno y/o cloro y un manantial de origen elemental en una zona que contenga un catalizador sostenido del tipo Deacon que contenga cloruro de cobre, en el que se introduce vapor de cloruro cuproso en la zona de reacción, en un punto anterior a la zona catalítica.

20. Como antes se indicó, el vapor de cloruro cuproso se introduce con preferencia en la zona catalítica, con los gases de alimentación del reactor. El catalizador sostenido, puede contener también cloruro potásico, así como cloruro de cobre,

25. Se prefiere que la presión parcial del vapor de cloruro cuproso en los gases de alimentación, se aproxime a la presión del vapor reinante

30.



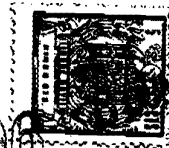
287800

en la primera parte de la zona catalítica.

- Se ha comprobado que la adición de cloruro cuproso puede realizarse convenientemente - haciendo pasar una corriente de gases de alimentación sobre una capa calentada que contenga -
5. cloruro cuproso o cloruro cúprico en un soporte tal como piedra pomez, convenientemente denominado pre-saturador. Un soporte que proporcione un catalizador activo a la temperatura empleada, no
10. es de uso conveniente para asegurar que la oxidación no se realiza en ningún grado elevado. Sin inconveniente alguno pueden presentarse pequeños grados de reacción. La adición de cloruro cuproso puede realizarse también haciendo pasar gases de
15. alimentación sobre un lecho caldeado, constituido por cloruro cuproso o cúprido, sin sostener. En este caso, debe cuidarse cuando los gases pasan a través de un lecho que contenga cloruro cuproso, de que el lecho o capa se rellena nuevamente antes de que las partículas se deterioren en grado
20. tal que el paso de gas a través del lecho resulte difícil. Estos lechos calentados, pueden situarse en un recipiente separado o pueden disponerse en un tubo de reacción que contenga la zona catalítica, pero antes de ésta.
- 25.

Es posible introducir vapor de cloruro cuproso en la zona de reacción, haciendo barbotar primero los gases de alimentación a través de un baño que contenga una mezcla fundida de cloruro -

30. de cobre y un diluyente, tal como cloruro potási-



287806

co. Este se añade para reducir el punto de fusión de la mezcla, ya que el empleo de cloruro de cobre fundido, solamente, daría por resultado el que los gases de introducción penetraran en el reactor a una temperatura demasiado elevada.

5.

La adición de cloruro cuproso a los gases de alimentación, no se restringe a los procedimientos de oxiclорación que utilicen un lecho fijo de catalizador, si no que es también aplicable a procedimientos que usen un lecho fluidizado. Dado que el problema de pérdida de catalizador por volatilización es mayor en el caso de un proceso que utilice un lecho fijo, este invento se describe con referencia especial a este método de trabajo. Sin embargo, con un lecho fluidizado, la adición de cloruro cuproso en vapor a los gases de alimentación, aumenta también el período durante el cual puede usarse el catalizador en el lecho, sin necesidad de sustituirse.

10.

15.

20.

El origen de oxígeno elemental, puede ser el oxígeno mismo ó un gas que lo contenga tal como el aire.

25.

El procedimiento de este invento, si se desea, puede aplicarse en presencia de un gas inerte, tal como nitrógeno.

Los ejemplos siguientes aclaran este invento, sin limitarlo en modo alguno.

#### EJEMPLO 1

30.

Se preparó un catalizador impregnado 100 g. de alúmina activada que atravesaba el tamiz de 60-100 ma

287806



- llas, norma británica, con una separación de alambre de 0,25 mm. a 0,15 mm., durante una hora en 170 ml. de una solución que contenía 34 g. de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y 14,9 g. de KCl. La alúmina activada era la que se expende en el comercio con el nombre de "Actal" A. Se diluyeron 0,7 cc del catalizador con 25 cc de partículas de vidrio que atravesaban el tamiz de 14 a 36 mallas (Norma británica, cuya separación de alambres es de 1,2 mm. a 0,42 mm.) y se colocó en un tubo de vidrio de 25,4 mm.
- 5.
- 10.

- Se diluyeron 5 cc de cloruro cuproso cristalino, con partículas de vidrio del tamaño antes citado. Este material se colocó en el tubo de vidrio antes del catalizador sostenido, para que fuera el primera en encontrarse con los gases de entrada. Las dos capas o lechos se calentaron a una temperatura de 350°C. (Un ensayo separado demostró que la cantidad de etileno convertido por el cloruro cuproso cristalino inicialmente, era pequeña y no pudo medirse después de 6 horas.).
- 15.
- 20.

- A través del tubo se hizo pasar una mezcla de gases constituido por 2,5 l/hora de etileno, 5,0 l/hora, de agua, 3,3 l/hora de cloruro de hidrógeno y 27,5 l/hora de nitrógeno, captando vapor de cloruro cuproso en su paso hacia el catalizador. La conversión de etileno en 1:2-dicloroetano, fué inicialmente del 29%, ascendió al 40 % en 10 horas y luego permaneció en este porcentaje
- 25.
- 30.

287800

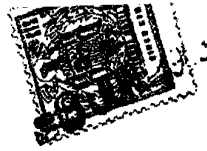


hasta terminar el ensayo experimental al final -  
de otras 160 horas.

EJEMPLO 2

5. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excep-  
to que en este caso el presaturador estaba cons-  
tituido por 25 cc de gel de sílice impregnados -  
con cloruro cúprico. Este último se preparó im-  
pregnando 100 g. de gel de sílice, durante 8 ho-  
ras, en 46 ml. de una solución acuosa que conte-  
10. nía 13,2 g. de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . El gel de sílice im-  
pregnado se secó a  $120^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Un en-  
sayo separado demostró que no existía conversión  
mensurable de etileno por el cloruro cúprico en  
la gel de sílice, después de una hora.
15. La conversión de etileno en 1:2-dicloro-  
roetano, ascendió desde menos de 32%, a 48% en 15  
horas, y permaneció a este porcentaje hasta ter-  
minar el ensayo experimental, al final de otras 44  
horas.
20. COMPARACION
- Por vía de comparación con los ejemplos 1 y 2, se  
hizo pasar una mezcla de la misma composición de  
la que figura en el ejemplo 1, a través del tubo  
de vidrio que contenía el cloruro cúprico sosteni-  
25. do en el soporte activo, a saber, alúmina activa-  
da (y diluida con partículas de vidrio) como se  
describe en el ejemplo 1, sin hacerse pasar pri-  
mero a través del presaturador que contenía clo-  
ruro cuproso de tal modo que el gas de alimenta-  
30. ción que entraba en el reactor, no contenía va--

287806



por de cloruro cuproso. La proporción de etileno convertido en 1:2-dicloroetano descendió de 29 % a 14 % en 22 horas.

EJEMPLO 3

5. Se preparó un catalizador impregnando 100 g. de alúmina activada que atravesaban el tamiz de 5 a 8 mallas, norma británica, cuya separación de alambre era de 3,35 a 2 mm. a una presión de 20 mm. de mercurio, durante 1 hora, en 187 ml. de una solución que contenía 18,7 g. de cloruro cuproso. La alúmina activada era la suministrada por el comercio con el nombre comercial de "Actal"
10. A. Se dispuso un tubo de vidrio de 25,4 mm. de diámetro interior, que contenía un receptáculo de vidrio para el termopar (12,7 mm. de diámetro exterior). El catalizador colocado en el espacio entre el receptáculo para el termopar y el tubo de vidrio más ancho, estaba constituido por tres secciones; la primera que contenía 1,5 cc del catalizador, se diluyó hasta un total de 5 cc con partículas de vidrio que atravesaban el tamiz de 5 a 8 mallas, norma británica; la segunda sección, que contenía 3 cc del catalizador, se diluyó hasta un total de 5 cc con partículas de vidrio del mismo tamaño, y la tercera sección contenía 6 cc de catalizador sin diluir con partículas de vidrio. Así pues el catalizador constituía un lecho regulado. El descenso de temperatura a lo largo de la capa o lecho, se midió haciendo deslizar un termopar a lo largo del receptáculo.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

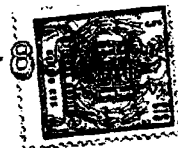
237806

-8



- Antes del catalizador, sostenido en alúmina como se describe en el ejemplo 1, se colocaron 8 cc de gel de sílice impregnada con cloruro cúprico, del modo descrito en el ejemplo 2. Las
5. dos capas ó lechos se conservaron a una temperatura del orden de 270° C a 300° C. Un ensayo separado demostró que no existía conversión mensurable de etileno por el cloruro cúprico en el gel de sílice.
10. A través del tubo se hizo pasar una mezcla de gases constituida por 5 l/hora de etileno, 8,2 l/hora de aire y 10 l/hora de cloruro de hidrógeno captando vapor de cloruro cuproso en su recorrido hacia el catalizador. El gráfico (2) de la
15. figura 1 del dibujo adjunto, que indica el perfil de la temperatura a 6 horas y 110 horas, muestra que el punto caliente al final de 110 horas, se había desplazado a la segunda sección del lecho y que la diferencia de temperaturas entre la primera
20. sección (que todavía acusaba una actividad - apreciable) y el punto caliente, era del orden de 17° C. Esta diferencia es acusadamente inferior a la observada en el ejemplo comparativo (no de acuerdo con este invento) indicado inmediatamente debajo.
25. Puede verse claramente (comparar este último - ejemplo) que añadiendo vapor de cloruro cuproso al gas de alimentación, antes de su paso por el catalizador, se había reducido el desplazamiento del punto caliente a lo largo de la capa, así como la
30. temperatura más elevada alcanzada en dicha capa. -

287806



5. La conversión de etileno en 1:2-dicloroetano fué inicialmente del 30 %, ascendió a 45 % al cabo de 14 horas y luego permaneció en este valor hasta terminarse el ensayo experimental, después de -  
otras 80 horas.

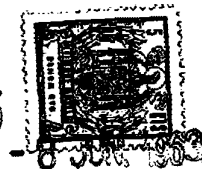
COMPARACION

10. Por vía de comparación con el ejemplo 3, se hizo pasar una mezcla de gases de la misma composición de la de dicho ejemplo, a través de la capa regulada, haciendo que antes atravesara el presaturador. El gráfico (1) de la figura 1 del dibujo ad-  
junto, acusa que al cabo de 110 horas, existía un punto caliente en la sección tercera de la capa,  
15. y que la diferencia de temperatura entre la sección primera, que se había inactivado casi por -  
completo, y la mancha caliente, era del orden de 40°C. La conversión de etileno en 1:2-dicloroeta-  
no, fué inicialmente de 35%, ascendió a 40 % al -  
cabo de 10 horas y luego se redujo al 28% durante  
20. las 80 horas inmediatas.

EJEMPLO 4

25. En este ejemplo, se empleó una capa regulada de -  
catalizador, como en el ejemplo 3, excepto que el catalizador usado contenía cloruro potásico añadi-  
do a cloruro cúprico, sobre un sostén de alúmina  
activada. Este catalizador se preparó impregnando  
100 g. de alúmina que atravesaba el tamiz de 5 a  
8 mallas, norma británica, sometida a una presión  
de 20 mm. de mercurio, durante una hora, en 187 -  
30. ml. de una solución que contenía 18,7 g. de  $\text{CuCl}_2$ .

287806



$2H_2O$  y 8,1 g. de KCl.

- Primero se hizo pasar a través del pre saturador, como se describe en el ejemplo 3, - una mezcla de gases que contenía etileno, aire y cloruro de hidrógeno, que captaba vapor de -
5. cloruro cuproso en su desplazamiento hacia el - catalizador. El gráfico (3) del dibujo adjunto, muestra que la adición de vapor de cloruro cu-  
proso había eliminado la diferencia de tempera-  
10. tura en la capa (comparar los resultados indica-  
dos en el ejemplo comparativo, no de acuerdo -  
con este invento, que figura a continuación.

#### COMPARACION

- Por vía de comparación con el ejemplo 4, se hizo
15. pasar a través de la capa de catalizador regula-  
da del ejemplo 4, una mezcla de gases de la mis-  
ma composición que en dicho ejemplo, pero sin -  
hacer pasar vapor de cloruro cuproso. Del gráfi-  
co (4) se observará que después de 110 horas el  
20. punto caliente se había desplazado casi al inte-  
rior de la tercera zona y que existía una dife-  
rencia definida de temperatura a través de las -  
dos primeras capas.

#### EJEMPLO 5

25. Un tubo vertical de níquel, de 25,4 mm. de diáme-  
tro interior se lleno uniformemente hasta una al-  
tura de 1,524 metros, de un catalizador, diluido  
con grafito, que contenía 35 % volumen/volumen -  
de catalizador y 65 % volumen/volumen de grafito.  
30. El catalizador se preparó impregnando 700 g. de

287806



alúmina activada ("Actal" A) que atravesaba el tamiz de 5 a 8 mallas, norma británica, con un litro de una solución acuosa que contenía 195 g. de  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  y 132 g. de KCl durante una hora.

5. La alúmina impregnada se secó y se comprobó que contenía 5,6 % de Cu y 3,1 % de A.

Antes del catalizador sostenido en la alúmina, se colocaron 65 ml. de piedra pomez impregnada con cloruro cúprico. Este material se situó en el tubo de níquel de tal modo que era el primero con que se encontraban los gases entrantes, y se calentó a una temperatura de 200°C.

10. El catalizador sostenido por la alúmina, se calentó a una temperatura de 300 a 320°C. Se hizo pasar a través del tubo, una mezcla de gases constituida por etileno, aire y cloruro de hidrógeno, en la relación molar de 1:2, 5:2, que captaba cloruro cuproso en su recorrido hacia el catalizador sostenido en la alúmina.

20. Después de 23 días de operación continua, el contenido de cobre del presaturador, había descendido de 5,5 % en peso de 0,2 %, demostrando con ello que el cloruro cuproso había sido captado por el gas entrante.

25. El análisis después de este período, del catalizador diluido con grafito, fué el siguiente:

Parte superior de la capa (más próxima a la corriente de entrada)

30. ..... 3,8 % Cu

287806



Parte central de la capa .....	5,3 % Cu
Parte inferior de la capa (alejada de la corriente de entrada) .....	5,6 % Cu

5.                    Esto demostró que el contenido de cobre del catalizador se mantenía prácticamente constante en 2 partes de la capa, y no había habido acumulación potencialmente peligrosa de cobre en la parte de catalizador alejada de la entrada de alimentación.

COMPARACION

Por vía de comparación, se repitió el Ejemplo 5, excepto que la corriente de gas entrante no se hacía pasar por la sección del presaturador. El catalizador se preparó también impregnando la alúmina con un litro de una solución acuosa que contenía 225 g. de  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  y 88 g. de KCl. La alúmina impregnada, se secó y se comprobó que contenía 6,5 % de Cu y 2,25 % de K y se diluyó con grafito, como en el Ejemplo 5.

Después de 28 días de operación continua, se analizó la capa diluida con grafito, y se comprobó que contenía:

25.                    Parte superior de la capa (más próxima a la corriente de entrada) .....	2,4 % Cu
Parte central de la capa .....	4,4 % Cu
Parte inferior de la capa (alejada de la corriente de entrada). .....	7,5 % Cu

287800



Esto, evidentemente, indica que hubo una pérdida de cobre de la capa de catalizador, y un aumento en la parte de la capa alejada de la entrada de alimentación.

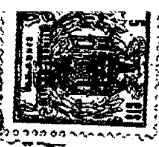
5.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra, con fecha 8 de Mayo de 1962, bajo en nº 17720/62, accogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años, en España "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE HIDROCARBUROS CLORADOS"; caracterizándose por lo siguiente:

12.- "Procedimiento de obtención de hidrocarburos clorados", caracterizado por comprender el hacer reaccionar gases de alimentación, que comprenden un hidrocarburo o hidrocarburo clorado, cloruro de hidrógeno y/o cloro, y un origen de oxígeno elemental, en una zona que contiene un catalizador sostenido, del tipo Deacon que contiene cloruro de cobre, en el que se introduce vapor de cloruro cuproso en la zona de

287806



reacción, en un punto anterior a la zona catalítica.

5. 2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque el vapor de cloruro cuproso se introduce con los gases que se hacen penetrar en el reactor.

10. 3ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque la presión parcial del vapor de cloruro cuproso en los gases de alimentación se aproxima a la presión del vapor que reina en la primera parte de la zona catalítica.

15. 4ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la adición de cloruro cuproso a los gases de alimentación, se consigue haciendo pasar el gas entrante sobre una capa calentada que contiene cloruro cúprico o cloruro cuproso sobre un soporte.

20. 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la adición de cloruro cuproso a los gases entrante, se obtiene haciendo pasar el gas de alimentación sobre una capa calentada que contiene cloruro cuproso o cúprico sin soporte.

30. 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la adición de cloruro cuproso a los gases entrantes se logra haciendo pasar los gases

2878068



de alimentación a través de un baño que contiene una mezcla de cloruro cúprico y cloruro potásico.

5. 7<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera - de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 6<sup>a</sup>, caracterizado por usarse una capa fija de catalizador.

8<sup>a</sup>.- Procedimiento según reivindicación 7<sup>a</sup>, caracterizado porque se emplea un catalizador regulado.

10. 9<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera - de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 6<sup>a</sup>, caracterizado por emplearse una capa fluilizada de catalizador.

15. 10<sup>a</sup>.- "Procedimiento de obtención de hidrocarburos clorados"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

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

Madrid

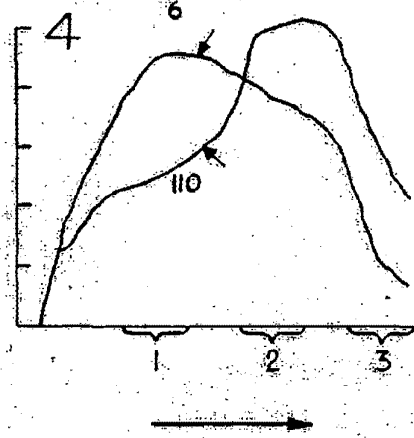
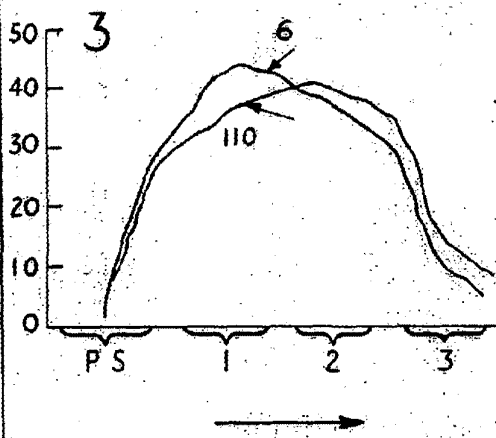
- 8 JUN. 1963

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

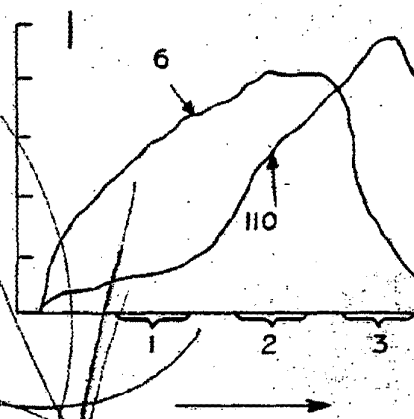
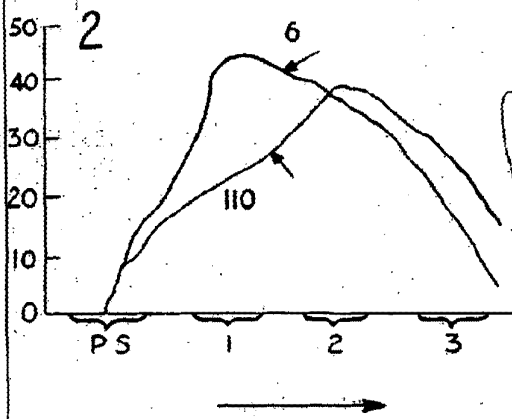
J. GOMEZ ACEBO Y MOZER



287806 ESCALA VARIABLE



287806



Madrid, 1931

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED