

288554

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 30 de mayo de 1963, con el núm. 288.564

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de PITTSBURGH PLATE GLASS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en One Gateway Center, Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OXICLORACION DE HIDROCARBUROS ALIFATICOS".-

El presente invento se refiere a la oxiclорación de hidrocarburos y/o de clorohidrocarburos. Más particularmente, el presente invento se refiere a mejoramientos en el funcionamiento de reactores de lecho flúido en los que se realizan los procedimientos de oxiclорación.

El término "oxiclорación", tal como se emplea en la Memoria descriptiva y en las reivindicaciones, se refiere a procedimientos catalizados por haluro metálico en los que se utiliza como agente de clорación clорuro de hidrógeno gaseoso. Estos procedimientos abarcan la clорación



de hidrocarburo o de cloro-hidrocarburo con cloruro de hidrógeno y un gas que contenga oxígeno, tal como aire u oxígeno elemental. El procedimiento se lleva a cabo convenientemente en presencia de un catalizador de haluro metálico, tal como cloruro cúprico impregnado sobre un soporte conveniente. Se ha supuesto que, en estas oxiclорaciones, el cloruro de hidrógeno se oxida a cloro y agua y el cloro reacciona con la sustancia orgánica presente en el gas de alimentación.

En una modificación de una reacción de oxiclорación, se utiliza cloro elemental como fuente de alimentación de cloro. En este último procedimiento, se origina cloruro de hidrógeno por la clорación, con el cloro elemental, del hidrocarburo y/o del clorohidrocarburo de la alimentación. Así, pues, se hacen pasar, en contacto con un lecho catalítico de haluro metálico, cloro libre, un gas que contenga oxígeno y un hidrocarburo y/o clorohidrocarburo que se quiera clorar. El cloro reacciona con el hidrocarburo o el clorohidrocarburo para dar cloruro de hidrógeno y un producto clorado del hidrocarburo o un derivado más clorado del clorohidrocarburo. El contenido de cloro del cloruro de hidrógeno producido de esta manera se utiliza luego para lograr clорaciones adicionales del hidrocarburo y/o de los clorohidrocarburos presentes en la zona de reacción, gracias a una oxidación catalítica del cloruro de hidrógeno a cloro elemental y agua.

El término "lecho fluidizado", tal como se utiliza aquí en la Memoria descriptiva y en las reivindicaciones, se refiere a procedimientos en los cuales se hace pasar un gas a través de un lecho de material sólido, pudiendo esta

288554



28

blecerse varias condiciones diferentes, según sea la velocidad gaseosa, el tamaño de las partículas, etc. Así, por ejemplo, si las velocidades gaseosas son demasiado bajas, el lecho de sólidos permanece prácticamente estático; el gas pasa sencillamente a través de los poros del lecho y no les sucede nada a las partículas contenidas en el lecho. Por otra parte, a medida que aumenta la velocidad gaseosa, por lo menos parte de las partículas quedan dinámicamente suspendidas en la corriente gaseosa ascendente. Como consecuencia, se expande la altura de lecho. Estos lechos reciben la denominación de "lechos dinámicos". Si la velocidad gaseosa se aumenta todavía más, quedan en suspensión la totalidad de las partículas y el lecho se expande todavía más. Por último, el lecho puede tomar un estado altamente turbulento que se parece en muchos aspectos al de un líquido en ebullición.

El procedimiento presente está ideado específicamente para realizar reacciones en lechos catalíticos con velocidades gaseosas que proporcionan lechos dinámicos y fluidizados. La condición exacta necesaria para establecer tales condiciones de lecho depende de factores tales como el tamaño de partícula y la distribución de tamaños de las partículas del lecho; los componentes, la velocidad gaseosa, la densidad de las partículas, y otras consideraciones análogas. Wilhelm & Kwauk, "Chemical Engineering Progress", Volumen 44, página 201 (1948), han establecido una ecuación con los varios factores necesarios para fluidizar un lecho, y siguiendo los principios que allí se explican, pueden obtenerse las condiciones de lecho deseadas. En el modo operativo preferido del presente procedimiento, se emplea un le

288554



cho fluidizado mejor que el lecho dinámico.

Se han encontrado, muy frecuentemente, al hacer funcionar reactores de lecho fluidizado, que la utilización -- del hidrocarburo y/o del clorohidrocarburo y el agente de cloración empleado suele ser deficiente en cuanto a velocidades de conversión convenientes. Se ha encontrado, además, que, durante la reacción de oxiclорación, se queman frecuentemente cantidades considerables del material hidrocarbonado empleado. Como la combustión del material de alimentación hidrocarbonado representa también una utilización disminuida, las operaciones que implican una baja utilización de los materiales de alimentación y una combustión excesiva no son particularmente atractivas. De acuerdo con las enseñanzas del presente invento, se han eliminado o se han reducido sustancialmente al mínimo muchas de las dificultades encontradas en esta técnica antes de ahora al hacer -- funcionar reactores de lecho fluidizado en los que se realizan reacciones de oxiclорación.

De acuerdo con el presente invento, se proporciona -- un procedimiento para la oxiclорación de hidrocarburos alifáticos que contienen de 1 a 4 átomos de carbono y de sus derivados incompletamente clorados, en fase gaseosa, que -- comprende hacer reaccionar el material que se quiere clorar, un gas conteniendo oxígeno y un agente de cloración seleccionado del grupo constituido por HCl y Cl<sub>2</sub> y mezclas de -- HCl y Cl<sub>2</sub> en una zona de reacción catalítica de lecho fluidizado de haluro metálico, realizándose la reacción de oxiclорación sustancialmente de modo completo en la porción inferior del lecho fluidizado y funcionando la porción superior del lecho fluidizado como una zona fluidizada de in

288554



tercambio térmico gaseoso.

Así, pues, se proporciona un procedimiento en el cual se realizan reacciones de oxícloración en un lecho fluidizado en el que prácticamente la totalidad de la reacción de oxícloración misma se realiza en la primera parte del lecho fluidizado que entra en contacto con los gases reaccionantes. Como los lechos fluidos trabajan típicamente en una posición vertical, la reacción tiene lugar en la parte inferior del lecho, típicamente en el 2-20% inferior de la altura de lecho. Como la reacción se completa sustancialmente en el 2-20% inferior del lecho de reacción fluidizado contenido en un reactor, la parte superior del lecho fluidizado, es decir, el 80-98% superior, típicamente el 55% superior de la altura de lecho restante, se emplea para enfriar las partículas catalíticas que han sido calentadas por el calor exotérmico de las reacciones que intervienen en la realización de la reacción de oxícloración.

Por tanto, de acuerdo con el presente invento, seleccionando convenientemente las condiciones tales como tamaño de partícula del catalizador y densidad, altura de lecho, velocidades de fluidización y otras consideraciones análogas, se consigue que la porción principal de la reacción de oxícloración se verifique en la porción inferior del lecho fluidizado, mientras que la porción superior restante del lecho fluidizado trabaja bajo condiciones que tienden a enfriar las partículas calentadas por la reacción exotérmica que tiene lugar en la porción inferior de los lechos fluidizados. Las operaciones realizadas de este modo proporcionan una conversión excelente del material de alimentación durante la oxícloración de hidrocarburos y/o de clorohidrocarburos.



ros.

Al realizar las reacciones que se describen más adelante para proporcionar condiciones suficientes para lograr una reacción de oxiclорación esencialmente completa en la parte inferior del lecho fluidizado empleado, es preferible proporcionar en el lecho fluidizado mismo dos zonas superpuestas distintas, por lo menos. Es conveniente que la primera zona trabaje a velocidades gaseosas bajas, es decir, velocidades no mayores de 100 por cien sobre la velocidad de fluidización mínima para el tamaño y carácter de las partículas contenidas en el lecho y para el tamaño del lecho empleado. La segunda de estas zonas trabaja a una velocidad de fluidización que, típicamente, es de 150 a 500 por cien mayor que la velocidad de fluidización mínima para el tamaño y carácter de las partículas empleadas y el tamaño de los lechos utilizados. Para conseguir estos resultados, se sobreentenderá, naturalmente, que debe existir la adecuada correlación del tamaño de las partículas empleadas y su densidad y las velocidades de fluidización. Esto puede conseguirse fácilmente consultando el trabajo de Wilhelm & Kwauk, en "Chemical Engineering Progress", a que se ha aludido arriba. Así, pues, gracias a esta velocidad de fluidización baja en una porción expandida o no restringida del lecho, tiene lugar una reacción máxima en la porción inferior del lecho. Las partículas se distribuyen según salen de la porción del fondo 9 del lecho por la totalidad de la sección estrechada 8 del lecho. Se retira calor de las partículas calientes por los gases y las partículas que circulan por esta zona estrechada a velocidades mayores que la zona inferior donde el calor originado por la reacción química es absorbido sobre



la partícula catalítica.

Para asegurar mejor que no se produce una combustión excesiva cuando se origina un calor de reacción elevado, - se emplean típicamente camisas de refrigeración y otro equi  
5 po de cambio térmico semejante en el área de la zona de alta velocidad.

El catalizador empleado para realizar reacciones de - oxidación está constituido generalmente por haluros de - metal multivalente, en particular cloruros de metales como  
10 cobre, hierro, cromo, etc. Generalmente, se prefieren los catalizadores de oxidación que contienen cobre y, un catalizador particularmente eficaz para realizar reacciones de lecho fluidizado en las que se presentan procedimientos de oxidación, es un material catalítico de cloruro de cobre-  
15 cloruro potásico. El catalizador se coloca sobre un soporte adecuado para uso en los lechos fluidos que aquí se consideran.

La elección del soporte particular sobre el que se im-  
pregnará el catalizador es también variable, pudiendo em-  
20 plearse materiales tales como alúmina, sílice, kieselguhr, tierras decolorantes, etc. Un soporte particularmente eficaz para realizar reacciones de oxidación en las que intervienen operaciones de lecho fluido es "Florex", (una tierra decolorante calcinada, fabricada por Floridin Corpora-  
25 tion). Un catalizador Florex impregnado con proporciones -- equimolares de cloruro de cobre y cloruro potásico constituye un catalizador preferido para realizar las operaciones - de lecho fluido que se describen más adelante.

Los lechos fluidos empleados de acuerdo con las ense-  
30 nanzas de este invento contienen típicamente partículas ca-



talíticas de un tamaño comprendido entre los límites de ma-  
llas 20 y 100. De modo típico, las partículas catalíticas -  
se mantienen entre límites de tamaño tales que, por lo me--  
nos el 75% de las partículas catalíticas contenidas en los  
5 lechos fluidizados que aquí se consideran sean de tamaño --  
comprendido entre 240 y 600 micrones. Se ha encontrado que  
las operaciones en las que intervienen partículas mayores -  
contribuyen a conseguir velocidades de reacción mucho mejo-  
res, conversiones mayores, y menos combustión, aunque la --  
10 eliminación de calor de una partícula catalítica grande cons-  
tituye un problema complicado. Así, pues, de acuerdo con --  
las enseñanzas de este invento, se saca partido de las ven-  
tajas de las partículas mayores y puede superarse fácilmen-  
te su característica poco atractiva, es decir, la difícil -  
15 eliminación de calor.

La forma particular en que se coloca el material cata-  
lítico sobre las partículas del soporte puede variar dentro  
de ciertos límites y, en términos generales, las partículas  
catalíticas se impregnan por inmersión del soporte en una -  
20 solución que contiene los componentes catalíticos. Si se de-  
sea, puede colocarse una solución que contenga el cataliza-  
dor sobre las partículas de soporte mientras se hacen girar  
las partículas de soporte en un dispositivo de volteo o de  
mezclado. Si se desea, puede rociarse un lecho fluidizado  
25 de partículas de soporte catalítico con solución de catali-  
zador y suministrar al lecho suficiente calor para evaporar  
el agua de solución.

Al realizar reacciones de oxiclорación puede emplear-  
se varias temperaturas, siendo estas bien conocidas de los  
30 expertos en esta técnica. Las condiciones exactas de la tem-



peratura que se emplean dependerán del hidrocarburo y/o del clorohidrocarburo cargados en el lecho y del producto de -- cloruro de hidrocarburo que se desee. En general, las reacciones de oxiclорación y lechos fluidizados se realizan a -  
5 temperaturas comprendidas entre 2432C y 5932C. Análogamente según sean los cloruros de hidrocarburo que se deseen y los materiales hidrocarbonados empleados así como los materia-- les de cloración empleados, puede recurrirse a varias condi-- ciones de alimentación sin alterar en modo alguno la efica--  
10 cia del invento que aquí se describe.

Al proporcionar, por lo menos, dos zonas distintas en las reacciones de oxiclорación de lecho flúido consideradas, se consigue fácilmente el objetivo propuesto proporcionando velocidades variables en dos porciones de los lechos flúid--  
15 dos en los que se realiza la reacción de oxiclорación. Por tanto, pueden diseñarse reactores de manera que un lecho -- fluidizado simple está contenido dentro de las paredes del reactor, y las paredes del reactor están diseñadas de mane-- ra que la porción superior del lecho flúido está restringi--  
20 da en su tamaño para proporcionar velocidad gaseosa incre-- mentada en la parte superior del lecho flúido. La porción -- expandida del fondo de la zona de reacción en que está con-- tenido el lecho flúido, debido al diseño geométrico del --- reactor, trabaja como consecuencia a velocidades de fluidi--  
25 zación por debajo de las obtenidas en la porción superior -- de la zona.

Para una comprensión más completa del presente inven-- to, se hace referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La figura 1 ilustra una forma de una configuración de  
30 reactor adecuada para realizar el procedimiento del presen--



te invento, y

la figura 2 ilustra otra forma de reactor en el que -  
puede realizarse el procedimiento del presente invento.

Con referencia a la figura 1, se muestra en ella un -  
5 reactor 1 provisto de una placa de distribución 2 situada -  
en la parte del fondo del mismo. A través de una tubería 3,  
se introduce oxígeno, introduciéndose cloro, HCl o mezclas  
de cloro y HCl a través de la tubería 4, e introduciéndose  
un hidrocarburo y/o un clorohidrocarburo a través de la tu-  
10 bería 5. Debajo de la placa de distribución 2 se coloca una  
cámara de viento 6, introduciéndose los materiales gaseosos  
a través de estas tuberías 3, 4 y 5, entrando en la zona de  
reacción por orificios 7 situados en la placa de distribu-  
ción. Las partículas catalíticas fluidizadas están conteni-  
15 das en el lecho 8 que trabaja con una porción expandida, in-  
dicada de un modo general en 9 en el dibujo, y una porción  
estrechada, indicada de modo general en 10, para proporcio-  
nar un lecho fluidizado unitario. Debido al estrechamiento  
en la porción superior del lecho, las velocidades de fluidi-  
20 zación en la porción superior del lecho son mucho mayores -  
que las que se consiguen en la porción inferior del lecho.  
Las velocidades de alimentación gaseosa a la cámara de vien-  
to se regulan para que proporcionen una velocidad fluidizan-  
te en la porción expandida inferior del lecho a velocidad -  
25 no mayor de 100 por cien de la velocidad fluidizante mínima  
para las partículas contenidas en el lecho 9. Así, pues, en  
virtud de esta baja velocidad fluidizante en la porción ex-  
pandida del lecho, tiene lugar una reacción máxima en la por-  
ción inferior del lecho. A causa del movimiento desordenado  
30 de las partículas en un lecho fluidizado, las partículas se



distribuyen según salen de la porción del fondo 9 del lecho por la totalidad de la sección estrechada 8 del lecho, eliminándose calor de las partículas y gases calientes a una velocidad elevada por los gases que están atravesando esta zona a velocidades mayores que la zona inferior. Operando de esta manera puede conseguirse la máxima productividad para un peso o volumen determinado del catalizador.

Con el fin de asegurar aún más el que no se produzca una combustión excesiva, se proporciona una camisa de enfriamiento 11 en la sección más alta del lecho fluidizado, donde se encuentran velocidades de transferencia térmica máximas a causa de la elevada velocidad de partícula. Así, pues, las partículas catalíticas contenidas en la porción 8 del lecho fluidizado son privadas de la mayor parte de su calor a través de la camisa de enfriamiento 11 y luego son trasladadas desde la sección o zona 8 a la zona 9 del lecho fluidizado, donde quedan nuevamente disponibles para continuar la reacción. Aunque, en esta figura, se ha representado una camisa de enfriamiento como superficie de transferencia térmica, debe sobreentenderse, como es natural, que puede recurrirse a otro equipo de intercambio térmico corriente. Así, pueden emplearse refrigerantes de bayoneta, refrigerantes de horquilla y otros aparatos análogos para eliminar la porción principal del calor exotérmico engendrado en la zona de reacción del lecho.

Si se desea, puede recurrirse a reactores rectos, es decir, reactores que tienen dimensiones de diámetro uniforme desde la parte superior hasta el fondo, y cargar un gas auxiliar en los dos tercios superiores del lecho fluidizado para proporcionar velocidad fluidizante incrementada en la



porción superior del lecho. En tal caso, pueden colocarse además serpentines refrigerantes en la porción más alta del lecho para proporcionar la máxima eliminación térmica en esta parte del lecho fluidizado. Los gases auxiliares se cargan en la parte superior del lecho, es decir, la sección refrigerante o sección de alta velocidad, de manera que las partículas conteniendo calor residual que se mueven desde la porción más inferior del lecho fluidizado hasta la porción superior, se enfrían aún más en esta parte del lecho antes de que vuelvan a entrar en la sección de reacción del lecho fluidizado. Si se desea, estos gases auxiliares pueden enfriarse antes de introducción en los lechos, para asegurar un enfriamiento adecuado de las partículas. Puede emplearse cualquier gas compatible con el sistema y, típicamente, gases inertes tal como nitrógeno.

En la figura 2, se muestra otra realización del presente invento. En esta figura, se representa un reactor 101 que tiene una placa de distribución 102 situada en el fondo del mismo y provista de una pluralidad de orificios 107. El lecho de reactor, que se indica de un modo general como 108, está encerrado por las paredes del reactor, y las paredes alrededor de la zona de reacción de lecho están rodeadas por una camisa de transferencia térmica o enfriamiento 111. En la parte superior del lecho hay un serpentín refrigerante 109 que tiene una entrada 110 y una salida 112. Se coloca un colector de polvo 115 en la cámara gaseosa 116 que hay encima del lecho de reacción 108, y el colector está provisto de una salida de gas 117 para eliminar los gases producidos en la reacción. Sobre el fondo del colector de polvo se dispone una pata de inmersión 118 para retornar



material catalítico al lecho de reacción por debajo del nivel superior del lecho. A través de las tuberías 120, 121, y 122, se cargan gases en el lecho y penetran en la cámara de viento 123 situada debajo de la placa de distribución, a través de una tubería de gas común 124.

Al poner en práctica esta realización, los gases cargados a la cámara de viento se hacen pasar a través de la placa de distribución 102, a través de orificios 107, a velocidades suficientes para fluidizar el lecho de partículas catalíticas contenidas en el reactor. Como el reactor es de diámetro uniforme en toda la longitud del lecho fluidizado de partículas, las velocidades gaseosas serán normalmente uniformes en todo el lecho. Sin embargo, el serpentín refrigerante 109, a causa de su gran área superficial en la porción superior del lecho, restringe considerablemente el área para el paso de gas a través de la porción superior del lecho y, por tanto, sirve para proporcionar una porción superior estrechada del lecho. De este modo, se presenta una zona de alta velocidad en el lecho en la porción superior en que está situado el serpentín.

Al poner en práctica el procedimiento de acuerdo con este invento, se cargan hidrocarburos alifáticos conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono y sus derivados incompletamente clorados, en fase gaseosa, junto con oxígeno y un agente de cloración seleccionado del grupo constituido por HCl, Cl<sub>2</sub> y mezclas de HCl y Cl<sub>2</sub>. Se mantienen las velocidades de los gases que entran en la zona de manera que no excedan de 100 por cien de la velocidad fluidizante mínima para el tamaño del lecho y el tamaño y densidad de las partículas contenidas en el mismo. El lecho se fluidifica en una zona de reac-

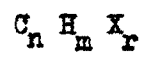
288554



ción especialmente diseñada de manera que no haya conteni-  
 da más que el tercio inferior de la altura de lecho en una  
 cámara de reacción expandida. La porción superior del reac-  
 tor se estrecha hasta el punto que los gases fluidizantes  
 5 que pasan desde la sección expandida de la zona de reacción  
 y entran en el área estrechada por encima de la sección ex-  
 pandida alcanzan velocidades fluidizantes que son 150-500%  
 mayores que la velocidad fluidizante mínima para el tamaño  
 de las partículas, tamaño del lecho, y la densidad de las -  
 10 partículas empleadas cuando la velocidad a la sección expan-  
 dida se controla para que dé una velocidad fluidizante no -  
 mayor de 100 por cien de la velocidad fluidizante mínima. -  
 Trabajando de este modo, los hidrocarburos alifáticos y sus  
 derivados incompletamente clorados sometidos a reacciones de  
 15 oxicoloración y en un lecho flúido dan altos grados de utili-  
 zación con combustión insignificante o nula.

El procedimiento del presente invento abarca la oxico-  
 ración de hidrocarburos alifáticos que tienen de 1 a 4 áto-  
 mos de carbono y de sus derivados incompletamente clorados.  
 20 El derivado incompletamente clorado puede comprender produc-  
 tos de adición y sustitución de cloro de hidrocarburos alifá-  
 ticos de 1 a 4 átomos de carbono. Preferiblemente, los com-  
 puestos cargados en el sistema son compuestos alifáticos clo-  
 rables que tienen la fórmula:

25



donde X representa cloro, n es un entero de 1 a 4, m es un en-  
 tero que vale por lo menos 1, y la suma de m + r es 2n + 2, 2n  
 o 2n-2. En general, la alimentación comprende compuestos en --  
 30 los que la suma de m + r es 2n + 2. Cuando se realiza una de-

23554



volución considerable de productos al sistema, se encuentran como alimentación compuestos en los que la suma de  $m + r$  es  $2n$  y  $2n - 2$ .

Los productos formados por las reacciones que tienen lugar en el presente invento son numerosos y variados, dependiendo de la alimentación hidrocarbonada que se emplee en cada caso particular. Así, por ejemplo, cuando se emplean butano o propano, se forman más productos que cuando se emplean como alimentación etano o metano. Se producen compuestos saturados e insaturados. Así, por ejemplo, cuando se emplea butano como alimentación hidrocarbonada, resultan, por ejemplo, cloruro de metilo, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, cloruro de butilo, diclorobutano, cloruro de etilo, cloruro de propilo, etano, etileno, propano, propileno, metano, etc. Cuando se emplean propano, etano o metano, disminuye la variedad de productos a medida que disminuye el número de átomos de carbono contenidos en el gas de alimentación hidrocarbonada.

La recuperación de productos de sistemas realizados de acuerdo con este invento puede conseguirse, por ejemplo, por condensación directa o indirecta, trenes de absorción de carbono, colectores fríos de hielo seco, y procedimientos de destilación fraccionada o combinaciones de estos procedimientos para separar la multitud de productos presentes en los gases que resultan de estos procedimientos. En general, cuanto mayor es el contenido de carbono de la alimentación hidrocarbonada empleada, más numerosos son los productos que se forman, y como consecuencia, más complicado el sistema de recuperación que se necesita para separar



26

los gases producidos en sus componentes.

Para comprender mejor el procedimiento del presente invento, se hace referencia a los siguientes ejemplos que son ilustrativos de ciertos métodos que pueden emplearse para poner en práctica la reacción de acuerdo con las enseñanzas de este invento.

#### EJEMPLO I

Se emplea como material soporte catalítico el producto comercial Florex que es una tierra diatomea calcinada, fabricada por Floridin Corporation, de tamaño de partícula comprendido entre mallas 60 y 100. Se colocan 400 gramos del Florex de mallas 60 a 100 en un roto-volteador, se pone en funcionamiento este dispositivo y se calienta el contenido a una temperatura de 140°C. Se prepara una solución de reserva disolviendo 440 gramos de cloruro de cobre ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y 186 gramos de cloruro potásico (KCl) en 1.000 cc de agua. Se diluyen 586 gramos de la solución de reserva - de cloruro de cobre-cloruro potásico hasta hacer un volumen de 1.533 c.c. con agua destilada y se utiliza esta solución diluida como material soporte catalítico. Se añade esta solución diluida sobre el florex en el roto-volteador, gota a gota, y se calienta continuamente el roto-volteador durante la adición. Cuando se ha añadido completamente la solución, se seca el florex impregnado en el roto-volteador haciéndole girar durante 30 minutos más mientras se calienta el contenido a 140°C. El catalizador acabado contiene 10% en peso de cobre sobre base anhidra, basado sobre el peso total del soporte.

28854



## EJEMPLO II

Se emplea como reactor de lecho fluido un reactor de níquel de 2,43 m. de altura y 38,1 cm. de diámetro. El reactor está encerrado dentro de una camisa de acero de 50,8 cm. de diámetro formando un sistema de intercambio térmico anular, y empleándose Dowtherm (eutético de difenilo-óxido de difenilo) para calentar o enfriar el lecho fluido. - Se coloca un ciclón interno de níquel de 20,32 cm. de diámetro en la parte superior del reactor en una sección expandida de 50,8 cm. de diámetro por 45,7 cm. de altura. En el fondo del reactor hay una placa de distribución de níquel que tiene una pluralidad de orificios. Por debajo de la placa de distribución hay una cámara de viento cerrada por los lados y por el fondo y que sirve como cámara de introducción para los gases de alimentación reaccionantes. - Los gases introducidos en el reactor pasan desde la cámara a través de los orificios de la placa de distribución al reactor propiamente dicho.

El reactor se llena hasta una profundidad de 1,82 m. con partículas catalíticas preparadas como se ha descrito en el Ejemplo I. Se disponen tres tuberías de alimentación gaseosa para la introducción de oxígeno, hidrocarburos y/o cloruros de hidrocarburos, y un agente de cloración en la cámara de viento del reactor. Se coloca un serpentín refrigerante constituido por 10,97 m. de tubo de níquel de 1,27 cm. en la parte superior del lecho fluido y se hace circular agua a presión de 2,10 kg./cm<sup>2</sup> a través del serpentín para retirar una parte del calor engendrado en la reacción que se verifica sobre el catalizador fluido.

288554



Empleando este aparato, se carga dicloruro de etileno, HCl y oxígeno en la cámara de viento del reactor en -- una relación molar de 1,0:1, 1:1,2. La velocidad lineal su superficial de los gases que entran en la cámara de reacción  
5 ds de, aproximadamente, 0,15 m. por segundo. Los gases en la parte refrigerante o superior de la cámara de reacción tienen una velocidad superficial de, aproximadamente, 0,21 m. por segundo, La temperatura de la zona de reacción se -- mantiene entre 399°C y 454°C. produciéndose percloroetileno y tricloroetileno. La utilización del hidrocarburo a --  
10 compuestos orgánicos clorados es de 85%, consiguiéndose -- una utilización de haluro de 90%. La combustión de material de alimentación es, típicamente, inferior a 12%.

### EJEMPLO III

15

Utilizando el catalizador del Ejemplo I y el aparato del Ejemplo II, se hace reaccionar etileno, HCl y oxígeno en una zona de reacción de lecho flúidizado que trabaja a una temperatura de 288°C. La relación molar de alimenta--  
20 ción de etileno a HCl a O<sub>2</sub> se mantiene en 1,0 ; 2,0 ; 0,58. La velocidad lineal superficial de los gases de alimentación en la sección inferior del reactor se mantiene en 0,12 m. por segundo, mientras que la velocidad lineal de los ga  
ses en la porción estrechada del reactor es 0,17 m. por se--  
25 gundo. Se produce 1,2-dicloroetano con rendimientos de 95% o más, y la utilización de etileno es de 90% aproximadamente.



#### EJEMPLO IV

Utilizando el catalizador del Ejemplo I y el sistema reactor del Ejemplo II, se cargan 1,2-dicloroetano, cloro y oxígeno en el reactor y se hacen reaccionar en un lecho fluidizado del catalizador. La temperatura del reactor es mantenida en 432°C. La relación molar de alimentación de 1,2-dicloroetano a cloro a oxígeno se mantiene en 1:0,60:1,05. La velocidad lineal superficial de los gases que entran en el lecho fluidizado se regula a 0,09 m. por segundo. La velocidad lineal superficial de los gases en la porción estrechada del reactor es 0,13 m. por segundo. En estas condiciones, se producen percloroetileno y tricloroetileno con buenos rendimientos, con una utilización de 1,2-dicloroetano a producto de 75%, aproximadamente.

#### EJEMPLO V

Utilizando el catalizador del Ejemplo I y el sistema de aparato del Ejemplo II, se hacen reaccionar 1,2-dicloroetano, HCl, cloro y oxígeno en una zona de reacción de lecho fluidizado que trabaja a 421°C. La relación molar de alimentación de 1,2-dicloroetano a HCl a cloro a oxígeno se mantiene en 1:0,6:0,3:1,5. La velocidad lineal superficial de los gases de alimentación que entran en la parte inferior del reactor se mantiene 0,14 m. por segundo, mientras que la velocidad lineal de los gases en la porción estrechada del reactor es 0,19 m. por segundo, Se obtienen percloroetileno y tricloroetileno con buenos rendimientos operando bajo estas condiciones, y la utilización de la alimentación orgánica es elevada.

2 38554



EJEMPLO VI

Utilizando el catalizador del Ejemplo I y el reactor I de la figura 1, se cargan etileno, HCl y oxígeno en la cámara de viento 6 del reactor, a través de las tuberías 3,4 y - 5, respectivamente. Los gases que entran en la zona de reacción expandida 9 están a una velocidad superficial de 0,12 m. por segundo. Los gases que atraviesan la porción estrecha superior 8 del lecho están a una velocidad lineal superficial de 0,17 m. por segundo, aproximadamente. La temperatura del reactor se mantiene en 28820 haciendo circular por la camisa 11 Dowtherm (eutéctico de difenilo-óxido de difenilo). Operando de esta manera se obtiene un elevado rendimiento de haluro de hidrocarburo, principalmente 1,2-dicloroetano, y la combustión del hidrocarburo es típicamente inferior a 12%.

Aunque el invento se ha descrito con referencia a ciertas realizaciones específicas, se sobreentenderá, como es natural, que no se limita por ello, excepto en cuanto se indica en las reivindicaciones adjuntas.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 6 de junio de 1962, bajo el número 200.450, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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:

288554

26 ABO. 1963

tes:

12. - Un procedimiento para la oxícloración de hidrocarburos alifáticos que contienen de 1 a 4 átomos de carbono y sus derivados incompletamente clorados en la fase gaseosa que comprende la reacción del material que se desea clorar, un gas que contiene oxígeno y un agente de cloración seleccionado entre el grupo formado por HCl y Cl<sub>2</sub> y mezclas de HCl y Cl<sub>2</sub> en una zona de reacción catalítica en lecho fluidificado de haluro metálico, caracterizado porque la reacción de oxícloración se realiza sustancialmente por completo en la parte inferior del lecho fluidificado y haciendo que la parte superior del lecho fluidificado actúe como zona fluidificada gaseosa de intercambio de calor.

22. - Un procedimiento de acuerdo con el punto 1, caracterizado porque la zona de reacción catalítica contiene partículas de catalizador mantenidas de forma que por lo menos el 75% de las partículas en la zona de reacción tienen tamaños entre 240 y 600 micras.

32. - un procedimiento de acuerdo con los puntos 1 y 2, caracterizado por mantener en el lecho fluidificado dos zonas distintas, la inferior de las cuales trabaja con velocidades del gas no superiores al 100% de la mínima velocidad de fluidificación para las partículas contenidas en el lecho fluidificado mientras que la zona superior trabaja a una velocidad de fluidificación del 150 al 600% mayor que la mínima velocidad de fluidificación.

42.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 3, caracterizado porque la mayor parte de la transmisión de calor desde la reacción de oxícloración exotérmica se elimina de la segunda de dichas zonas.

288554



52. - Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque la reacción se realiza en un lecho que tiene un espesor sustancialmente mayor que el necesario para llevar a cabo por lo menos el 50% de la reacción, con lo que la mayor parte del calor desarrollado es eliminado de aquella parte del lecho que está por encima de la zona en que tiene lugar el 50% de la reacción.

62. - Procedimiento para la oxiclорación de hidrocarburos alifáticos.

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.

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

Madrid, 26 AGO. 1963  
P.A.

*[Handwritten signature]*

288554

JVM.



288554

FIG. 1

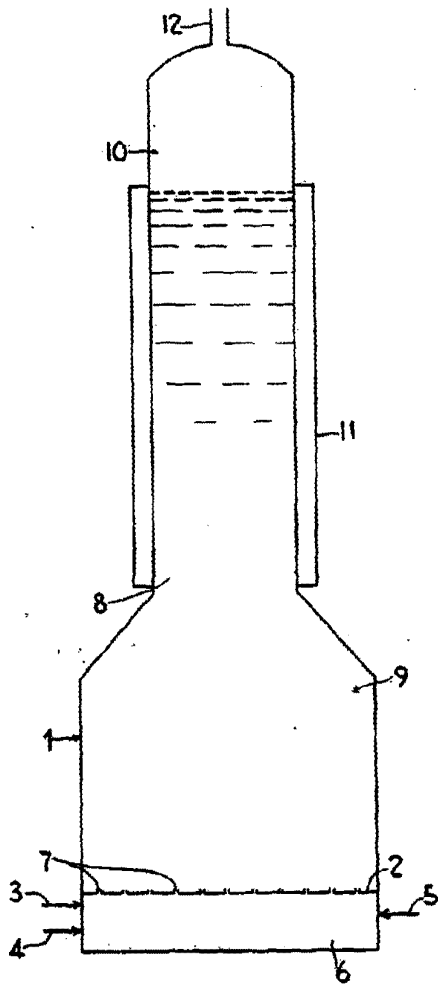
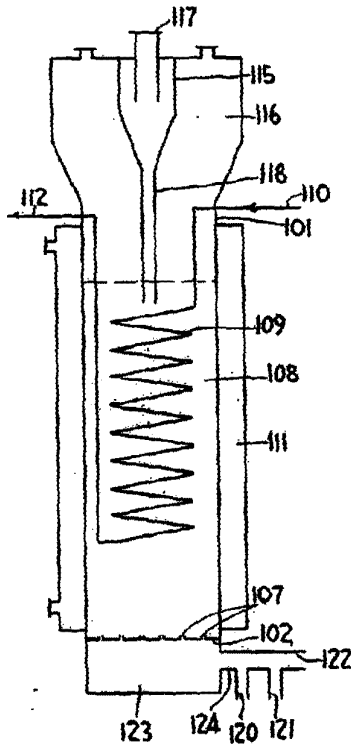


FIG. 2



Alfredo de Ezaburu  
Por Poder