

10 ABR. 1964

P - 25.919



File Nº B- 121 CH
Division:Chemical

295223

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

PATENTE D E INVENCION

formulada el 11 de enero de 1.964, con el Nº 295.223

e n

E S P A N 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:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OXICLORACION DE HIDROCARBUROS ALIFATICOS"

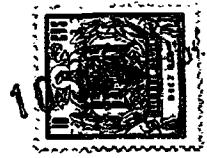
La presente invención se refiere a la oxiclora
ción de hidrocarburos alifáticos y de sus derivados
incompletamente clorados. La presente invención se
refiere, más en particular, a la oxiclora
ción de hidrocarburos alifáticos y de sus derivados incompleta
mente clorados, en un reactor de lecho fluidificado,
y a un catalizador nuevo para ser utilizado en éste.

En la técnica se sabe preparar hidrocarburos



5 clorados a partir de hidrocarburos alifáticos saturados y de sus derivados incompletamente clorados, mediante procedimientos de cloración del tipo de Deacon modificados. Así, un procedimiento de oxiclорación de este tipo implica, convenientemente, la cloración de un hidrocarburo y/o de un clorohidrocarburo con cloruro de hidrógeno, un gas oxigenado tal como aire, u oxígeno elemental, en presencia de un catalizador de halogenuro metálico y a una temperatura elevada. En un procedimiento de esta naturaleza, se cree que el cloruro de hidrógeno a oxidar en presencia del catalizador a cloro y agua, y el cloro liberado de esta manera del cloruro de hidrógeno, reaccionan con el hidrocarburo o hidrocarburo clorado presente en el gas de alimentación, para formar más hidrocarburos clorados y HCl. El HCl producido mediante esta cloración es utilizado seguidamente, convirtiéndolo en cloro en una reacción de Deacon.

20 En otra modificación del procedimiento de oxiclорación considerada aquí, se utiliza cloro elemental como fuente de alimentación. En este último tipo de operación, se genera cloruro de hidrógeno mediante cloración del hidrocarburo y/o cloruro de hidrocarburo alimentado con el cloro elemental a la zona de reacción catalítica. De este modo, se hace pasar en contacto con un catalizador de halogenuro metálico mantenido a temperaturas elevadas, cloro libre, un gas oxigenado, tal como aire u oxígeno mismo, y un hidrocarburo y/o clorohidrocarburo. El cloro es de presumir que reacciona con el hidrocarburo y/o clorohidrocarburo para producir



5

cloruro de hidrógeno y un derivado clorado de la alimentación orgánica. El contenido de cloro del cloruro de hidrógeno producido de esta manera, se utiliza seguidamente para conseguir cloraciones adicionales mediante la clásica reacción del tipo de Deacon en la cual se oxida cloruro de hidrógeno para dar agua y cloro elemental.

10

La presente invención se refiere a operaciones de este carácter, las cuales tienen lugar en lechos fluidificados. Al hablar de lecho fluidificado en la memoria y reivindicaciones, debe entenderse que el término "lecho fluidificado" se emplea en el sentido general. Al llevar a cabo procedimientos en lecho fluidificado, se hacen pasar reaccionantes gaseosos a diversas velocidades en dirección ascendente a través de un lecho de catalizador sólido, finamente dividido que contiene partículas. Cuando se hace pasar un gas a través de un lecho de material sólido en partículas, se pueden establecer varias condiciones diferentes que dependen de las velocidades de gas empleadas, del tamaño de las partículas utilizadas, y de otras consideraciones similares. De este modo, si la velocidad del gas es baja, permanece estático un lecho de sólidos. Sin embargo, al aumentar la velocidad del gas en el lecho, algunas de las partículas resultan dinámicamente suspendidas en la corriente de gas ascendente. Como resultado de ello, se extiende la altura del lecho y se establece un lecho que se denomina "lecho dinámico". Si la velocidad del gas se aumenta todavía más, todas las partículas quedan suspendidas y el lecho se extiende

15

20

25

30

295223



aún más. Finalmente, el lecho puede asumir un estado
altamente turbulento, el cual se parece, en muchos as-
pectos, a un líquido en ebullición. El presente proce-
dimiento puede ser aplicado tanto a lechos dinámicos
5 como a lechos que se asemejan al tipo de líquido en
ebullición, y ambos lechos están comprendidos por el
término "lecho fluidificado" empleado aquí. Las con-
diciones exactas requeridas para establecer cualquie-
ra de los estados de lecho dependen de factores tales
10 como tamaño de partícula, componentes del lecho, velo-
cidades del gas, densidad de las partículas de catali-
zador y otras consideraciones similares. Wilhelm y
Kwauk, Chemical Engineering Process, Volumen 44, pá-
gina 201 (1948), igualan los diversos factores neces-
15 rios para fluidificar un lecho y siguiendo los princi-
pios aquí tratados, se pueden disponer las condiciones
de lecho deseadas para cualquier grupo dado de gases
utilizados o de partículas de catalizador empleadas.

Como será entendido fácilmente por los expertos
20 en la técnica, los factores de importancia considera-
ble para el éxito o fracaso de una reacción dada de
oxiclорación en lecho fluidificado dependerán en gran
medida del material catalítico particular que se em-
plee. En reacciones de oxiclорación de este tipo han
25 sido empleados muchos catalizadores, estando compren-
didos generalmente todos ellos en la categoría de ha-
logenuros de metales polivalentes, en particular clo-
ruros de metales polivalentes. El material catalíti-
co más eficaz y el más comúnmente empleado, parece
30 ser un catalizador de cloruro cúprico impregnado so-

295223



bre uno de muchos portadores de diversos tipos. Los
solicitantes han descubierto, de acuerdo con la pre-
sente invención, que las reacciones de oxicloración
5 en general y en particular las reacciones de oxiclora
ción que implican la producción de hidrocarburos clo-
rados, tales como percloroetileno, tricloroetileno y
1,2-dicloroetano, a partir de materiales de partida
tales como etano, 1,2-dicloroetano, etileno y simila
res, pueden ser considerablemente mejoradas utilizan-
10 do un material catalítico muy específico y utilizan-
do un portador muy específico. De este modo, de acuer
do con esta invención, se ha descubierto que seleccio
nando una combinación de portador y material catalíti
co en lo que se refiere a propiedades físicas y quími
15 cas precisas, y llevando a cabo las reacciones de tal
manera que se comuniquen propiedades especiales duran
te la reacción a esta combinación de catalizador y por
tador, se puede conseguir fácilmente una considerable
mejora sobre los procedimientos de oxicloración ordi-
20 narios en lecho fluidificado.

Así, de acuerdo con esta invención, se ha descu-
bierto que las reacciones de oxicloración llevadas a
cabo en un lecho fluidificado, pueden ser considerable
mente mejoradas, realizando tales reacciones en un le-
25 cho fluidificado de partículas catalíticas que contie-
nen una combinación de cloruro cuproso y cúprico en
una proporción en peso de ión cúprico a iones cupro-
sos de, por lo menos, 0,5 a 1. En general, al llevar a
cabo estas reacciones en presencia de este catalizador,
30 la cantidad de ión cúprico excede de la cantidad de

295223



ión cuproso. De este modo, en la mayor parte de las operaciones el contenido de ión cúprico del catalizador permanece predominante y, preferiblemente, está en una proporción en peso de 3 a 1 de ión cúprico a ión cuproso. Aunque se prefiere una proporción de ión cúprico a ión cuproso de 3 a 1, esta proporción puede estar en el margen de 4 a 1 hasta aproximadamente 0,5 a 1.

La proporción deseada de ión cúprico a ión cuproso se mantiene en estas reacciones recurriendo a varias técnicas. Si al preparar inicialmente el catalizador se empleara cloruro cuproso para suministrar el contenido de cobre, se encontraría en el material catalítico un elevado contenido de cloruro cuproso. Este contenido puede variarse oxidando el catalizador con oxígeno o con aire a temperaturas elevadas, antes de utilizarlo. De manera similar, si la proporción de iones varía durante la operación de tal manera que no sigue estando presente en el reactor la proporción deseada, el catalizador puede ser transferido a una zona de oxidación, oxidándolo para restablecer la proporción deseada. El catalizador puede ser oxidado in situ, si se desea, cerrando el flujo de hidrocarburo y/o clorhidrocarburo, y llevando a cabo la oxidación en la zona de reacción mediante una alimentación continuada de oxígeno a ésta, y manteniendo el catalizador a temperaturas elevadas por encima de los 204°C, preferiblemente de 260 a 482°C. Si durante una operación se desea aumentar el contenido de ión cuproso para llevarlo dentro del margen deseado, una atmós

295223



fera reductora en la zona de reacción y una temperatura elevada conseguirá la meta deseada. Para conseguir esta reducción, se puede interrumpir el suministro de oxígeno y cloro y alimentar el hidrocarburo y/o cloro hidrocarburo a la zona de reacción. También se puede emplear, si se desea, una zona separada.

Además de los métodos arriba mencionados para obtener la proporción de ión cúprico-cuproso deseada, se puede mantener esta también, si se desea, alimentando al lecho de catalizador durante la operación o durante los periodos de interrupción o parada, cantidades de cloruro de cobre cúprico o cuproso para poner de acuerdo la proporción de iones cúpricos a cuprosos cuando ésta ha caído fuera del margen deseado. En las operaciones de larga duración, se puede mantener este equilibrio mediante una alimentación intermitente o continua de catalizador al lecho, acompañada por una retirada intermitente o continua. Será evidente que con el fin de asegurar que se mantenga la proporción deseada de iones cúpricos a cuprosos, habrá de emprenderse de vez en cuando el análisis del catalizador contenido en la zona de reacción.

También es una característica importante de esta invención, el que se emplea un cloruro de metal alcalino, preferiblemente cloruro potásico, en combinación con los cloruros cuprosos y cúpricos empleados. El contenido de cloruro potásico del catalizador se mantiene en una proporción equimolar con tanta aproximación como sea posible, estando el contenido de potasio del material catalítico fluidificado, sobre una base de

295223



proporción en peso, en las proximidades de 4 a 12 por ciento en peso.

Además del mantenimiento de las proporciones arriba indicadas en el material catalítico mismo, debe prestarse una atención considerable a las partículas de portador que se emplean. Aunque no se trata de limitar la invención a la teoría siguiente, los solicitantes creen que se puede comunicar una acción catalítica en las reacciones de oxiclорación de este tipo, mediante el portador mismo. Las partículas de portador normal que se emplean caen dentro de la categoría de tierras de diatomeas, tierras de batán y materiales de esta naturaleza. Sin embargo, los solicitantes han descubierto que un material eficaz tiene, típicamente, un área superficial inferior a unos 200 metros cuadrados por gramo en estado no calcinado y antes de la impregnación con la solución catalítica, debiendo tener finalmente el material catalítico acabado después de la impregnación, un área superficial no superior a los 50 metros cuadrados por gramo y por encima de los 10 metros cuadrados por gramo. El contenido de agua de la partícula de portador tiene alguna influencia sobre la eficacia del portador cuando se combina con los componentes activos, siendo preferible, por lo tanto, emplear tierras de diatomeas calcinadas en vez de tierras de diatomeas no calcinadas. Aunque estos materiales tienden a tener áreas superficiales muy elevadas, típicamente de 100 a 130 metros cuadrados por gramo después de su impregnación con los materiales catalíticos, se obtienen fácilmente áreas superficiales del orden de

295223



los 50 o menos metros cuadrados por gramo y se maneja con la mayor eficacia durante la reacción de oxícloración.

5 Al efectuar reacciones de oxícloración de acuerdo con esta invención, se prefieren lechos fluidificados contenidos en reactores de níquel o de aleación de níquel. Se ha descubierto que la actividad del catalizador alcanza su máximo óptimo durante la reacción misma, después de un corto periodo de operación. Este
10 máximo se alcanza típicamente, cuando el contenido de níquel de las partículas de catalizador contenidas en el lecho, alcanza un 0,2 por ciento en peso. El tratamiento de un catalizador a base de cloruro potásico y cloruro cúprico-cuproso, que contiene entre 0,1 por
15 ciento y 4 por ciento en peso de níquel y que tiene un área superficial de por lo menos 10 metros cuadrados por gramo, forma el material catalítico que, de acuerdo con esta invención, produce resultados superiores durante la oxícloración de hidrocarburos y/o
20 sus cloruros hidrocarbonados derivados.

El material catalítico arriba descrito actúa en los procedimientos de oxícloración en lecho fluidificado, en un margen de temperaturas de 260 a 593°C. La actuación del catalizador a temperaturas inferiores a
25 los 260°C, no produce resultados que se consideren de alguna importancia. Aunque no se trata de que la teoría siguiente limite así la solicitud, se cree que después de alcanzar una temperatura de 260°C, el catalizador arriba descrito asume en sus aspectos físicos un
30 estado semifundido. En este estado semifundido, el ca-

295223

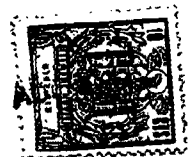


talizador es de lo más eficaz y activo para convertir el cloruro de hidrógeno en cloro y agua, y las reacciones de oxiclорación transcurren de la manera más eficaz con este catalizador particular, en este margen de temperatura. Aunque no se tiene la certeza de que prevalezca este estado semifundido, se ha descubierto que el catalizador posee conductividad eléctrica cuando alcanza temperaturas de 260°C o superiores, mientras que es extremadamente resistente al paso de la corriente eléctrica a temperaturas inferiores al límite de los 260°C.

En el dibujo que se acompaña, la Figura 1 demuestra la conductividad eléctrica del catalizador a estas diversas temperaturas, resultando con gran claridad de la curva que la conductividad eléctrica aumenta bruscamente cuando la temperatura excede de los 260°C y que la curva toma una marcha suave y uniforme cuando la temperatura pasa del margen de los 371°C.

Al emplear partículas de catalizador en lechos fluidificados en los que se lleva a cabo una reacción de oxiclорación, debe prestarse también una atención particular al tamaño de las partículas de catalizador empleadas. Se ha descubierto que de acuerdo con las enseñanzas de esta invención, se puede emplear con un éxito razonable, un tamaño de partícula de catalizador comprendido entre 595 y 149 micras. Sin embargo, se prefiere que las partículas de catalizador estén comprendidas en un margen de tamaño entre 595 a 250 micras, para evitar la acumulación de los finos en los lechos fluidificados y las pérdidas de catalizador que tienen lu-

295223



gar en las chimeneas o tubos de salida de gases, ya que la atrición normal cobra su tributo del catalizador confinado dentro de un lecho determinado. Se puede encontrar un catalizador particularmente eficaz en el Florex (una tierra de batán fabricada por la Flo-
ridin Corporation). Este portador particular que se emplea calcinado a temperaturas comprendidas en el margen de 315 a 650°C, se encuentra que posee las características físicas necesarias para la ejecución de la presente invención.

Como es natural, debe entenderse que en la realización de las reacciones de oxiclорación de acuerdo con la presente invención, las alimentaciones de gas variarán considerablemente, dependiendo de los materiales de alimentación empleados y de los productos deseados. De este modo, cuando se desea obtener tricloroetileno y percloroetileno a partir de una alimentación a base de dicloruro de etileno, utilizando cloruro de hidrógeno y oxígeno como el otro componente de la alimentación, se emplearían dos moléculas de HCl por cada molécula de dicloruro de etileno alimentado. Se suministra suficiente oxígeno con el cloruro de hidrógeno para oxidarlo a cloro libre y agua. En esta situación, el percloroetileno sería el producto deseado. Si se deseaba que el percloroetileno estuviera distribuido sobre una base equimolar con el producto de tricloroetileno, se habrían empleado típicamente 1,5 moles de HCl por cada mol de dicloruro de etileno alimentado. De manera similar, cuando se suministran a un reactor de lecho fluidificado materiales hidrocarbonados ta-

295223



les como metano, se alimenta suficiente HCl para suministrar el número de átomos de cloro requerido para el producto deseado. En general, se obtienen una multitud de productos al realizar reacciones de oxiclora-
5 ción. Sin embargo, regulando cuidadosamente la cantidad de cloro alimentado a la zona de reacción, y el contenido de cloro de los gases de alimentación a la zona de reacción, se puede obtener el control de los productos de reacción principales. Hablando en térmi-
10 nos generales, el equilibrio de las cantidades de cloro en el producto final se obtiene suministrando en el agente de cloración alimentado suficiente cantidad de cloro para producir en el producto acabado las canti-
15 dades requeridas de átomos de cloro, teniendo en consideración la naturaleza del hidrocarburo y/o clorohidrocarburo alimentado. De este modo, las proporciones precisas de las diversas alimentaciones pueden ser fá-
cilmente ajustadas de acuerdo con la estequiometría de la reacción, la cual se desea llevar a cabo dentro
20 de una zona de reacción de oxiclорación dada. Estas reacciones son bien conocidas en la técnica y estará dentro del conocimiento de la técnica al ajustar las proporciones para obtener los productos de reacción de-
seados a partir de una combinación dada de materiales
25 de alimentación de partida.

Las reacciones de oxiclорación realizadas de acuer-
do con esta invención, se llevan a cabo en reactores
metálicos, típicamente en reactores tubulares, que tie-
nen diámetros comprendidos entre 5 y 91 cm. La altura
30 del lecho fluidificado puede ser considerablemente va-

295223



riada durante la marcha del procedimiento, empleándose
 se típicamente alturas de lecho comprendidas en el
 margen de 30 cm a 7,5 m. Las reacciones que tienen lu
 gar dentro de las paredes del reactor, son de natura-
 5 leza exotérmica y, por lo tanto, es preciso recurrir
 a enfriar de algún modo con el fin de eliminar el ca
 lor de reacción. Al realizar este enfriamiento, se
 puede recurrir a los serpentines de enfriamiento in-
 terno, a las camisas de enfriamiento que rodean al
 10 reactor, y a otros equipos similares de intercambio
 de calor.

Para lograr un catalizador satisfactorio para
 ser utilizado en los procedimientos de oxiclорación
 realizados de acuerdo con esta invención, como se ha
 15 indicado previamente, debe prestarse una atención con
 siderable al área superficial del catalizador acaba-
 do. El área superficial está dictada, en parte, por el
 área superficial del portador y por la cantidad de só-
 lidos cargados sobre este portador. Los portadores del
 20 tipo considerado, es decir las tierras de diatomeas y
 las tierras de batán calcinadas, contienen cantidades
 considerables de agua retenida, típicamente de un 5
 por ciento o más. Si la tierra de diatomeas está sin
 calcinar, queda un área superficial considerablemente
 25 mayor y cuando está cargada no cae dentro del margen
 deseado. Por lo tanto, un portador de este tipo debe
 ser calcinado para reducir el contenido de agua rete-
 nida, habiéndose encontrado que calentando el portador
 hasta temperaturas comprendidas entre 315 y 650°C, se
 30 puede lograr fácilmente una reducción considerable en

295223



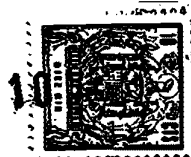
7

el contenido de agua retenida. Esta reducción es típicamente tal que el contenido de agua retenida del portador después de la calcinación del portador, reduce considerablemente el área superficial de estos catalizadores. El área superficial está, normalmente, en las proximidades de los 130 metros cuadrados por gramo. Después de la calcinación, se reduce el material a un área superficial comprendida entre 100 a 120 metros cuadrados por gramo. Cuando se impregna un material de este carácter, tiene un área superficial en las proximidades de los 50 metros cuadrados por gramo, o menos.

El material portador calcinado de la manera arriba indicada, se impregna hasta el grado de que se coloca sobre el portador un material catalítico a base de cloruro de metal activo y cloruro de cobre y potasio, en un porcentaje en peso comprendido entre 18 y 50 por ciento. Este contenido de activos es necesario para proporcionar la suficiente actividad catalítica para obtener los resultados máximos y, también, para reducir el área superficial del portador hasta un valor satisfactorio. Al suministrar esta cantidad de activos al portador, se dosifica una cantidad suficiente de cobre para obtener en las partículas de portador acabado un contenido de cobre comprendido en el margen de 5 a 16 por ciento en peso, preferiblemente de un 10 por ciento en peso. El contenido de metal alcalino del portador está comprendido entre 4 y 12 por ciento en peso, preferiblemente, 7 por ciento en peso.

Además de los contenidos de potasio y cobre

295223

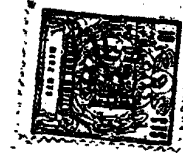


arriba descritos, es una consideración importante que haya presentes en el catalizador ciertos porcentajes en peso de níquel, bien como níquel o como cloruro de níquel. Generalmente, el contenido de níquel del catalizador debe estar comprendido en el margen de 0,1 a 4 por ciento en peso, evaluado como níquel. La presencia de níquel en el portador reduce la superficie global del catalizador en algún grado y contribuye también aparentemente con algo de efecto catalítico, puesto que se ha descubierto que se obtiene una considerable reducción en la calcinación cuando hay níquel presente, así como buenas utilizaciones del agente de cloración y rendimientos incrementados de producto. Para demostrar la eficacia de la presencia de níquel, se hace referencia a los siguientes ejemplos.

EJEMPLO I

Se preparó un catalizador, disolviendo 1316 g de cloruro de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y 688 g de KCl en 2.000 ml de agua. Esta solución activa concentrada se vertió, a continuación, uniformemente, sobre 45,4 kg de partículas de Florex (una tierra de batán calcinada fabricada por la Floridin Corporation) de un tamaño adecuado (595 a 250 micras). La solución contenía justamente el agua suficiente para humedecer por completo todas las partículas de Florex. Las partículas de catalizador humedecido fueron secadas en un secador de bandeja, calentado con vapor de agua.

295223



Las partículas de catalizador secas tenían una carga de sólidos del 30,6 por ciento en peso de sales, lo cual corresponde a un 7,5 por ciento de cobre y un 5,5 por ciento de potasio.

5 Se realizó un ensayo en un reactor de níquel, utilizando este catalizador recientemente cargado. Las velocidades lineales superficiales de los gases alimentados al reactor, fueron de 16,5 cm por segundo. Los moles de O_2 por mol de dicloruro de etileno (EDC) alimentado, fueron 1,30. Los moles de HCl por mol de dicloruro de etileno alimentado, fueron 1,04. La temperatura del lecho se mantuvo a 442°C durante el ensayo. Al final del ensayo, se pesó y analizó el contenido específico del material producido. El porcentaje de conversión de materiales orgánicos en materiales orgánicos clorados se calculó como se calculó la calcinación y el contenido total de cloruro en los productos acabados. Los resultados se indican en la Tabla I, bajo A.

10

15

20 Se realizó un segundo ensayo utilizando un catalizador que había sido empleado en un reactor fluidificado durante un periodo de varios días. Este catalizador había recogido níquel y contenía aproximadamente 0,2 por ciento en peso de níquel. En este ensayo, la velocidad lineal superficial de los gases alimentados a la zona de reacción, promediaban los 19 cm por segundo. Los moles de HCl por mol de dicloruro de etileno alimentado, fueron 1,04, y los moles de oxígeno por mol de dicloruro de etileno alimentado, fueron 1,32.

25

30 La temperatura del lecho durante el ensayo se mantuvo

295223



en una temperatura media de 445°C. Al cabo de un periodo de tiempo se recogieron los productos, se analizaron para determinar su contenido de materia orgánica clorada, y se calcularon las conversiones de materiales orgánicos clorados y de cloro en materiales orgánicos clorados, sobre la base del material recuperado y alimentado. Los resultados se exponen en la Tabla I a continuación, bajo B.

TABLA I

		<u>Moles por ciento</u>	
		<u>A</u>	<u>B</u>
15	Dicloruro de etileno (EDC) convertido en $C_2HCl_3 + C_2Cl_4$	66.7	71.3
	$C_2H_2Cl_4 + C_2HCl_5$	2.4	2.5
	$C_2H_2Cl_2$	10.9	8.5
	$C_2H_3Cl_3$	0.4	0.6
20	Materiales orgánicos clorados totales	82.3	85.4
	Pérdida de carbono (incluso por calcinación)	16.6	13.7
	Utilización total de cloro	88.5	89.4

Como puede verse fácilmente del ejemplo anterior, en el primer ensayo, en el cual se alimentó poco níquel o ninguno sobre el material catalizador al principio de los ensayos, las utilizaciones de dicloruro de etileno y cloro fueron considerablemente inferiores a las del Ensayo 2, en el cual había presentes en el material

295223



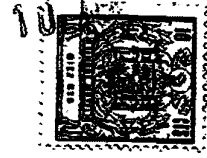
catalítico cantidades considerables de níquel.

Para ilustrar más la eficacia del catalizador en la presente invención, se hace referencia al siguiente Ejemplo, en el cual se utilizaron para producir perclo
roetileno, 1,2-dicloroetano, cloro y oxígeno, alimenta
do como aire.

EJEMPLO II

El reactor empleado fue un tubo de níquel de 1,80 m de longitud, con un diámetro interior de 15,24 cm. El reactor de níquel estaba encamisado con un tubo de acero de número de catálogo 40, de diámetro interior 25,4 cm, el cual formaba un anillo alrededor del metro y medio inferior del reactor. Se cerró el reactor y se llenó con el catalizador del Ejemplo I. El reactor estaba revestido por una camisa vertical Dowtherm, y las válvulas de presión de la camisa se ajustaron a 12,25 kg por centímetro cuadrado. Para controlar la presión de la camisa se utilizó un amortiguador de presión de nitrógeno. Se utilizó un vaporizador para el material de alimentación orgánico que consistía en un tubo de acero de 2,40 m y de 5 cm de diámetro interior, equipado con una camisa de acero que funcionaba a 12,25 kg por metro cuadrado manométricos. Se alimentó aire al sistema haciéndolo pasar a través de un precalentador de acero y de una línea de alimentación de 2,5 cm de diámetro. Se mezcló cloro aguas abajo de la con
ducción de alimentación principal a través de una con
ducción de 1,3 cm de diámetro, y el 1,2-dicloroetano

295223



vaporizado fue mezclado al entrar en la conducción principal a través de una conducción de 1,9 cm de diámetro situada aguas arriba de la entrada del cloro. La conducción de alimentación principal entraba en la caja de viento por debajo del reactor y por debajo de la placa distribuidora de gas de fluidificación. Las velocidades de aire se midieron con un rotámetro, como se hizo con el cloro. El 1,2-dicloroetano se midió como líquido a través de un rotámetro de tres planos. La placa distribuidora de gas situada en el reactor de lecho fluidificado, estaba constituida por una placa de níquel de 0,3 cm de espesor y 21,6 cm de diámetro, con 18 orificios taladrados según una disposición de paso triangular de 3,41 cm. En la operación, la caída de presión de las velocidades del gas a través de la placa llega a 3,8 cm de mercurio aproximadamente, y la caída de presión a través del lecho fluidificado estaba comprendida en el margen de 3,8 a 2,54 cm de mercurio. Como condensador principal de la corriente de gas producido procedente del reactor, se utilizó un tubo de grafito impermeable en un condensador de casco con una superficie de enfriamiento de aproximadamente 0,84 metros cuadrados. El condensador estaba montado con una pendiente de 45° para evitar la acumulación sobre él de la carga de catalizador. Los gases y vapores no condensados que salían del condensador se hicieron pasar a través de dos separadores fríos. El primero de ellos estaba enfriado por hielo seco, y el segundo estaba enfriado a una temperatura de -29 a -34°C en un baño frío de acetona y hielo se

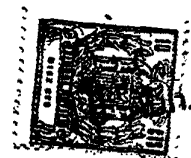
5
10
15
20
25
30

295223



co. Los gases que salían del segundo separador frío se hicieron pasar a través de un lavador de vidrio de 10 cm de diámetro, con una altura de relleno de sille-
tas de Berl de 2,54 cm. Se hizo pasar agua en direc-
5 ción descendente, en contracorriente con la corrien-
te de gas, y se evacuó del lavador. El HCl y las peque-
ñas cantidades de materiales orgánicos no condensados
fueron eliminados de la corriente de gas. A las abertu-
ras del lavador se les dió salida a través de una
10 conducción de tubo de poli(cloruro de vinilo), a la
atmósfera por encima del edificio. El volumen de gas
descargado se midió periódicamente con un rotámetro.
El calor necesario para las temperaturas de operación
para las puestas en marcha fue suministrado por 6 ca-
15 lentadores de cinta de 750 Watios y 250 Voltios conec-
tados en paralelo alrededor del metro y medio inferior
de la camisa Dowtherm. Para obtener un control adicio-
nal de la temperatura del lecho, se colocaron calenta-
dores suplementarios alrededor de los 15 cm inferiores
20 del reactor, justamente por debajo de la camisa Dowtherm.
Las temperaturas en el lecho fueron medidas mediante
termopares en el reactor al nivel de la placa distri-
buidora, 30 cm por encima de la placa distribuidora y
90 cm por encima de la placa distribuidora. Un precalen-
25 tador de oxígeno y una conducción de alimentación fue-
ron conectados al reactor en un punto 35,5 cm por en-
cima de la placa distribuidora. El reactor fue relle-
nado hasta una profundidad de 152,5 cm con catalizado-
res de cloruro potásico y cloruro de cobre formados
30 como se ha descrito arriba. 1,2-dicloroetano, cloro

295223



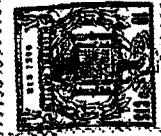
y oxígeno en forma de aire, fueron alimentados a la
 caja de viento por debajo de la placa distribuidora.
 La relación molar de dicloroetano a cloro y a oxígeno
 fue de 1:1:0,1. En el punto de entrada, 35,5 cm
 5 por encima de la placa distribuidora, se alimentaron
 0,9 moles de oxígeno por cada mol de 1,2-dicloroeta-
 no alimentado a la caja de viento. La presión en el
 reactor se mantuvo entre 0,35 y 1,05 kg por centíme-
 tro cuadrado manométricos, y la temperatura del lecho
 10 estaba comprendida entre 415 y 424°C. El tiempo de
 contacto estaba comprendido entre 9,5 y 9,7 segundos.
 Los resultados de los ensayos realizados en el reac-
 tor están registrados a continuación en la Tabla II.
 El catalizador tenía inherentemente, bajo esta condi-
 15 ción de operación, un área superficial de 10 a 45 me-
 tros cuadrados por gramo, y contenía 0,2 por ciento
 de níquel en peso.

TABLA II

	Recuperación en moles por ciento, basada en el to- tal de materiales orgánicos alimentados		
	C_2HCl_3	13.7	20.2
	C_2Cl_4	59.4	54.6
25	C_2HCl_5	10.9	6.3
	Utilización de Cl_2	71.5	82.0

Los siguientes ejemplos ilustran diversos hidro-
 carburos y clorohidrocarburos que pueden ser utiliza-
 30 dos para llevar a cabo las reacciones de oxiclорación

2952



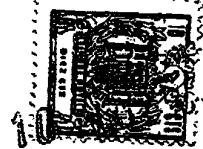
4
con el catalizador de la presente invención.

EJEMPLO III

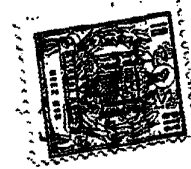
5 Como material portador del catalizador se utiliza Florex, una tierra de diatomeas calcinada manufacturada por la Floridin Corporation, y con una gama de tamaño de partícula comprendida entre 250 y 149 micras. Se colocan 400 g del material Florex de 250
10 a 149 micras en un aparato volteador giratorio, se acciona el dispositivo y se calienta hasta una temperatura de 140°C. Se prepara una solución de reserva disolviendo 440 g de cloruro de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y 186 g de cloruro potásico (KCl) en 1.000 cc. de
15 agua. Quinientos ochenta y seis gramos de la solución de reserva de cloruro potásico y cloruro de cobre se diluyen con agua destilada hasta un volumen de 1533 cc., y esta solución diluida se utiliza como material portador del catalizador. Esta solución diluida se aña
20 de, gota a gota, al material portador contenido en el aparato volteador rotatorio, y el aparato volteador rotatorio se calienta continuamente durante la adición. Una vez añadida la solución, se seca el portador impregnado en el aparato volteador rotatorio, ha-
25 ciéndolo girar durante 30 minutos adicionales mientras se calienta el contenido hasta una temperatura de 140°C. El catalizador acabado contenía 10 por ciento en peso de cobre sobre una base anhidra, basado en el peso to-
tal del portador.

30 Como reactor del lecho fluidificado se emplea un

285223



tubo reactor de níquel, de 5 cm de diámetro interior y de 1,50 m de altura. El reactor se llena desde un punto situado a 30 cm del fondo hasta una altura de 45 cm con el catalizador preparado de la manera arriba indicada. El reactor entero se coloca verticalmente en un horno eléctrico con la parte inferior y la parte alta del reactor sobresaliendo del fondo y de la parte alta del horno respectivamente, de tal manera que el lecho de catalizador entero contenido en el reactor esté rodeado por el horno eléctrico. En el fondo del reactor se dispone una abertura de entrada por debajo de un disco de vidrio poroso utilizado como placa distribuidora y situado a 30 cm del fondo del tubo de reactor. Conectadas a la abertura por medio de una conducción de gas común, hay tres conducciones de gas de alimentación, una para el etileno, una para el HCl y una para el aire. Se alimenta aire al reactor a través de la abertura y se introduce en el lecho a través de la placa distribuidora. En la parte superior del reactor está situada una conducción de descarga de producto y todos los productos gaseosos se retiran del reactor a través de esta conducción. Los productos gaseosos así eliminados se hacen pasar por dos condensadores conectados en serie y a un receptor común. El HCl, el agua y los cloruros orgánicos producidos en el reactor se recogen en el recipiente y se separan en fases. Los productos se analizan por análisis infrarrojo. Utilizando el equipo anterior, se realizan una serie de ensayos a temperaturas que varían entre 290°C y 304°C, alimentando etileno, HCl y aire al reactor, en una re-

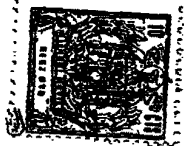


lación de alimentación molar de etileno a HCl y a
aire de 1 a 2 y a 3,6. Actuando de esta manera se
obtiene un producto orgánico clorado que contiene
más del 97 por ciento de 1,2-dicloroetano por peso
5 de materiales orgánicos clorados. Son típicas las uti-
lizaciones de HCl del 80 por ciento y de etileno del
80 por ciento.

EJEMPLO IV

10 Como material portador del catalizador se utili-
za Florex, una tierra de batán calcinada manufactura-
da por la Floridin Corporation, y con una gama de ta-
maño de partícula comprendida entre 250 y 149 micras.
15 Cuatrocientos gramos del material Florex de 250 a 149
micras se colocan en un aparato volteador rotatorio,
se prepara la solución de reserva disolviendo 440 gra-
mos de cloruro de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y 186 gramos de
cloruro potásico (KCl) y 1.000 cc. de agua. Quinien-
20 tos ochenta y seis gramos de la solución de reserva
se diluyen hasta un volumen de 1533 cc. con agua des-
tilada, y esta solución diluida se utiliza como mate-
rial portador del catalizador. La solución diluida se
añade al material portador contenido en el aparato
25 volteador rotatorio, gota a gota, y el aparato vol-
teador rotatorio se calienta continuamente durante la
adición. Una vez añadida la solución, se seca el por-
tador impregnado en el aparato volteador rotatorio,
haciéndolo girar durante 30 minutos adicionales mien-
30 tras se calienta el contenido hasta una temperatura

235223



de 140°C. El catalizador acabado contiene un 10 por ciento en peso de cobre sobre una base anhidra basado en el peso total del portador.

Como reactor de lecho fluidificado se emplea un tubo de reactor de níquel de 5 cm de diámetro interior y de 1,50 m de altura. El reactor se llena desde un punto situado a 30 cm del fondo hasta una altura de 45 cm con el catalizador preparado de la manera arriba indicada. El reactor entero se coloca verticalmente en un horno eléctrico, con el fondo y la parte alta del reactor sobresaliendo del fondo y de la parte alta del horno respectivamente, de tal manera que el lecho de catalizador entero contenido en el reactor esté rodeado por el horno eléctrico. En el fondo del reactor se dispone una abertura de entrada por debajo de un disco de vidrio poroso utilizado como placa distribuidora y situado a 30 cm del fondo del tubo de reactor. Conectadas a las aberturas por medio de una conducción común de gas, hay tres conducciones de gas de alimentación, una para el metano, una para el HCl y otra para el aire. El gas se alimenta al reactor a través de la abertura y se introduce en el lecho a través de la placa distribuidora. Una conducción de descarga de producto está situada en la parte superior del reactor y todos los productos gaseosos se retiran del reactor a través de esta conducción. Los productos gaseosos así retirados se hacen pasar por dos condensadores conectados en serie y a un recipiente común. En el recipiente se recogen HCl y agua y los cloruros orgánicos producidos en el reactor, y se separan

295223



4

en fases. Los productos se analizan por análisis infrarrojo. Utilizando este equipo, se llevan a cabo una serie de ensayos a temperaturas de 450°C, con una relación de gas de alimentación de metano a HCl y a aire de 1 a 2,5 y a 3,5. Bajo estas condiciones se obtiene una conversión del 90 por ciento del HCl en materiales orgánicos clorados.

EJEMPLO V

10

Utilizando el catalizador del Ejemplo IV y el equipo descrito allí, se alimentan etano, cloro y aire a un reactor de lecho fluidificado, en una relación molar de etano a cloro y a aire de 1 a 0,5 y a 0,75.

15

La temperatura del reactor durante la alimentación de los gases a éste, se mantiene en un margen comprendido entre 478 y 485°C. Utilizando estas condiciones es típica una conversión de cloro en materiales orgánicos clorados, del 75 por ciento o más.

20

En todos los ejemplos anteriores, el material catalítico empleado tenía un área superficial de unos 35 metros cuadrados por gramo. El contenido medio de cobre del material catalítico empleado durante la reacción es, típicamente, de un 8 por ciento en peso y la relación de cúprico a cuproso es de 4 a 1 hasta 1,5 a 1. El contenido de potasio es de un 5 por ciento. El tamaño de partícula del catalizador empleado está comprendido entre 595 y 149 micras y el catalizador contiene por lo menos 0,2 por ciento de níquel en peso.

25

30

Como puede verse fácilmente de los ejemplos ante-

295223



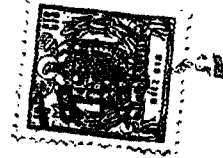
5 riores, se obtienen eficacias extremadamente elevadas en las reacciones de oxicloración en las cuales el catalizador posee propiedades de baja área superficial, alto contenido de cobre y un tamaño de partícula limitado con mucha precisión. Las temperaturas de operación de las reacciones de oxicloración realizadas caen dentro del margen de operación del catalizador, considerándose ésto como una consideración extremadamente importante en el funcionamiento general del catalizador en la presente invención.

10 Aunque la invención ha sido descrita con referencia a ejemplos específicos, se entiende, como es natural, que no está limitada por ellos, excepto en cuanto aparece en las reivindicaciones que se acompañan.

15 Esta solicitud es una divisional de nuestra solicitud pendiente número de serie 258.291, presentada el 13 de Febrero de 1963, la cual es una divisional de la Patente de Estados Unidos número de serie 28.520 presentada el 12 de Mayo de 1960 y actualmente abandonada.

20 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 27 de Noviembre de 1.963, bajo el número 327.582, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25



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:

1.- Un procedimiento para la oxiclорación de
hidrocarburos alifáticos que contienen de 1 a 4 áto-
mos de carbono y sus derivados incompletamente clora-
dos en un lecho fluidificado de partículas de catali-
zador, caracterizado por el perfeccionamiento que com-
prende realizar dicha oxiclорación a una temperatura
superior a 260°C y en presencia de un catalizador que
tiene un área superficial entre 10 y 50 metros cuadra-
dos por gramo y que tiene presente en él cobre, pota-
sio y níquel, estando presente dicho cobre en los es-
tados cuprico y cuproso con la relación de pesos de los
iones cupricos a los iones cuprosos estando compendi-
da entre 4 a 1 y 0,5 a 1, estando presente dicho ní-
quel en una cantidad de aproximadamente 0,2 por cien-
to en peso y estando presente dicho potasio en una can-
tidad de aproximadamente 7 por ciento en peso.

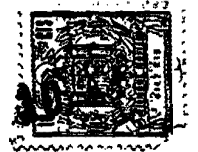
2.- Un procedimiento para la oxiclорación de hi-
drocarburos alifáticos que contienen de 1 a 4 átomos
de carbono y sus derivados incompletamente clorados en
un lecho fluidificado de partículas de catalizador, ca

295223



5 racterizado por el perfeccionamiento que comprende
realizar la reacción a temperaturas superiores a unos
260°C y en presencia de un catalizador que comprende
una tierra diatomacea calcinada, impregnada con clo-
ruro de potasio y cloruro de cobre, teniendo dicho
catalizador impregnado un área superficial entre 10
y 50 metros cuadrados por gramo y teniendo un cobre
sobre él en el margen entre 5 y 16 por ciento en pe-
so, estando presente el cobre en los estados cupricos
10 y cuproso con la relación de pesos de iones cupricos
a iones cuprosos estando comprendida entre 4 a 1 y
0,5 a 1, el potasio entre 4 y 12 por ciento en peso
y el níquel en cantidades que representan al menos
0,1 por ciento en peso.

15 3.- Un procedimiento para la oxiclорación de hi-
drocarburos alifáticos que contienen de 1 a 4 átomos
de carbono y sus derivados incompletamente clorados
en presencia de un lecho fluidificado de partículas
de catalizador, caracterizado por el perfeccionamien-
20 to que comprende realizar la reacción a temperaturas
superiores a unos 260°C y en presencia de partículas
de catalizador, que comprende tierra calcinada de
Fuller's que tiene un área superficial antes de la im-
pregnación de al menos 100 metros cuadrados por gramo,
25 estando impregnada dicha tierra de Fuller con una com-
posición de cloruro de cobre y cloruro de potasio has-
ta una extensión tal que los sólidos que cargan sobre
dichas partículas son al menos 20 por ciento en peso,
el contenido de cobre de dicho catalizador es superior
30 al 5 por ciento en peso el contenido de potasio es su-



perior al 4 por ciento en peso, estando presente el cobre en los estados cuprico y cuproso con la relación de peso de los iones cupricos a los iones cuprosos estando entre 4 a 1 y 0,5 a 1, siendo seleccionadas dichas partículas de soporte de manera que 90 por ciento de las partículas de catalizador contenidas en el lecho fluidificado estén entre las mallas 30 y 100 y dichas partículas de catalizador estén impregnadas con al menos 0,1 por ciento en peso de níquel.

4.- Un procedimiento para la oxiclорación de hidrocarburos alifáticos y sus derivados incompletamente clorados, caracterizado por el perfeccionamiento que comprende conducir la reacción en presencia de un catalizador que tiene la siguiente composición, una partícula de soporte que consiste esencialmente en tierra calcinada de Fuller y que tiene una área superficial de 166 metros cuadrados por gramo, impregnada con un catalizador de cloruro de cobre-cloruro de potasio-cloruro de níquel, conteniendo dicha composición de 5 a 16 por ciento en peso de cobre, de 4 a 12 por ciento en peso de potasio y de 0,1 a 4 por ciento en peso de níquel, estando presente el cobre en los estados cupricos y cuproso con la relación de peso de los iones cupricos a los iones cuprosos estando comprendida entre 4 a 1 y 0,5 a 1, y teniendo dichas partículas de soporte un tamaño tal que el 90 por ciento de las partículas de catalizador contenidas en dicho lecho fluidificado están entre las mallas 30 y 100.

5.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 4 en que las partículas de soporte tienen tamaños entre

295223



mallas 30 y 60.

5 6.- Un procedimiento para la oxiclорación de hidrocarburos alifáticos que contienen de 1 a 4 átomos de carbono y sus derivados incompletamente clorados, caracterizado por el perfeccionamiento que comprende realizar la reacción en el lecho fluidificado de partículas de catalizador mantenido a una temperatura mayor de 260°C, teniendo dichas partículas de catalizador un área superficial entre 10 y 45 metros cuadrados por gramo y estando impregnadas con un catalizador de cloruro de cobre y cloruro de potasio en cantidades que representan de 18 a 25 por ciento en peso de dicho soporte, estando presente el cobre en los estados cuprico y cuproso con la relación de pesos de iones cupricos a iones cuprosos estando comprendida entre 4 a 1 y 0,5 a 1.

7.- Un procedimiento para la oxiclорación de hidrocarburos alifáticos.

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

La presente Memoria consta de treinta y una hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

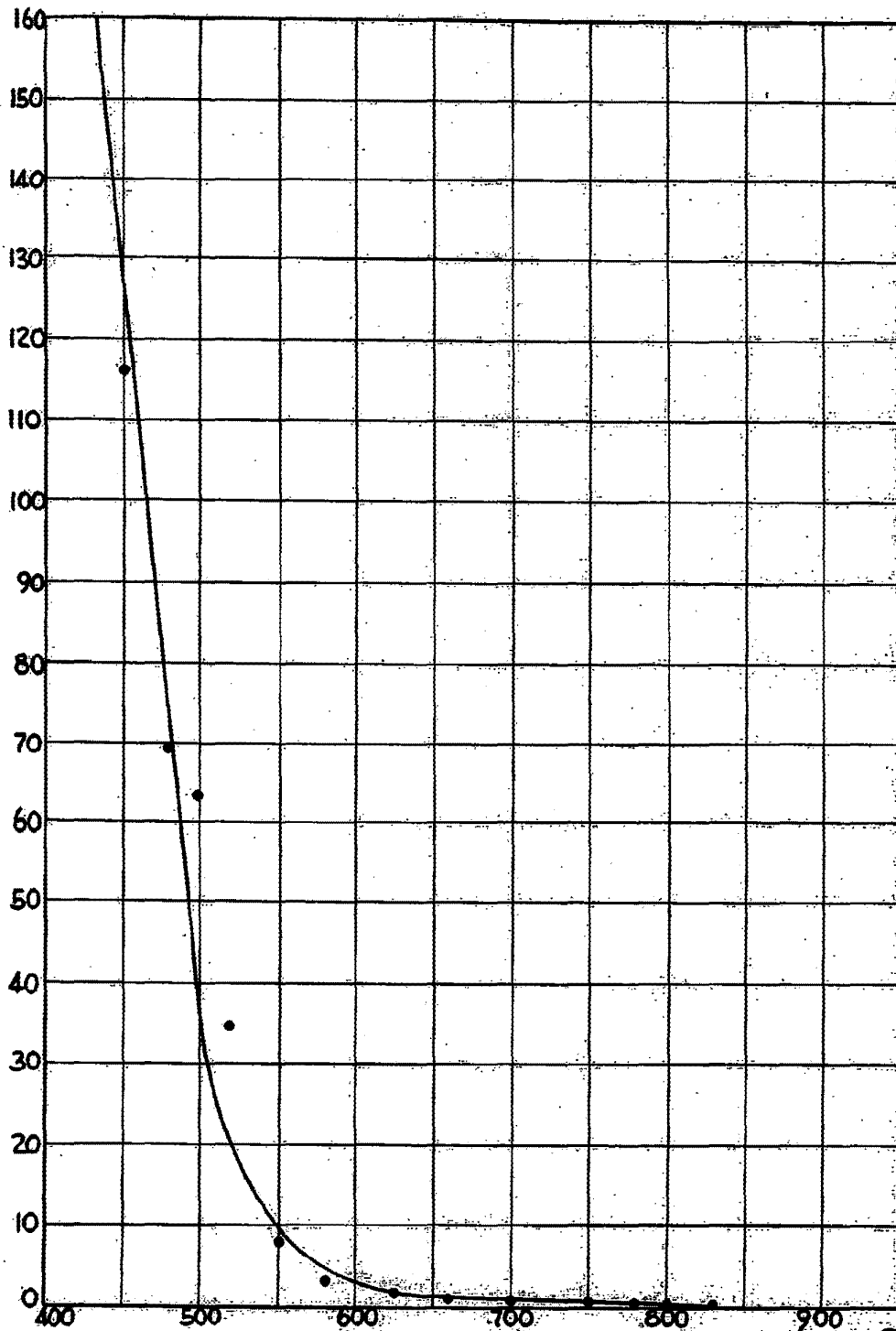
P. A. 10 ABR. 1964

Alberto de Elzabara
Per. Poder

295223

IAS/ *am am*

295 223



295,223

CRK