

309292

19 ABR 1965

P- 28.610

Case 1063



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 12 de febrero de 1.965, con el núm. 309.292

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE BROMO A PARTIR DE BROMURO DE HIDROGENO"

Este invento se refiere a un procedimiento para la recuperación de bromo a partir de bromuro de hidrógeno por oxidación de bromuro de hidrógeno en presencia de una composición de materia catalítica particular.

5 Los hidrocarburos olefínicos, que tienen una multitud de usos, son preparados a partir de hidrocarburos más saturados por halogenación de los hidrocarburos más saturados y subsiguiente deshidrohalogenación del halohidrocarburo resultante. Esta operación de halogenación se efectúa

10 por una halogenación directa del hidrocarburo más saturado



con halógeno elemental. Según esto, la deshidrohalogenación se lleva a cabo usualmente calentando el halohidrocarburo resultante a una temperatura de descomposición, formando así una mezcla de reacción de deshidrohalogenación que comprende el producto de hidrocarburo olefínico y haluro de hidrógeno. Este método de preparar hidrocarburos olefínicos es atractivo económicamente con tal que el haluro de hidrógeno formado como subproducto en la operación de deshidrohalogenación pueda ser separado eficazmente desde la mezcla de deshidrohalogenación, y además con tal que sustancialmente todo el halógeno pueda ser recuperado a partir del haluro de hidrógeno como halógeno elemental para su nueva utilización en la operación de halogenación. El presente invento concierne a bromo, como el antedicho halógeno.

De acuerdo con el presente invento, se crea un procedimiento para la recuperación de bromo a partir de bromuro de hidrógeno, cuyo procedimiento comprende tratar dicho bromuro de hidrógeno con un gas que contiene oxígeno en condiciones de oxidación y en presencia de un catalizador que comprende un óxido de un metal seleccionado del grupo que consiste en cobre y cerio compuesto sobre un soporte de óxido metálico inerte, y separar el bromo de la mezcla de reacción resultante.

De acuerdo con un aspecto preferido del invento, la reacción de oxidación se efectúa a una temperatura dentro del margen entre aproximadamente 300 y 600°C. Un aspecto más preferido prevé que el óxido de cobre y/o de cerio esté compuesto sobre un soporte de óxido metálico inerte con un área superficial entre aproximadamente 5 y 100 m²/g.



La reacción se puede llevar a cabo convenientemente a la presión atmosférica, aunque se pueden utilizar mayores presiones. Todavía otro aspecto preferido es que el catalizador comprende entre aproximadamente 2 y 50% en peso de óxido de cobre u óxido de cerio. El bromuro de hidrógeno que forma el material de alimentación para la reacción de oxidación puede derivar de cualquier fuente, por ejemplo, de la deshidrobromación de un hidrocarburo bromado tal, como bromuro de etilo, bromuro de propilo, bromuro de butilo y homólogos superiores de éstos que contienen hasta 20 átomos de carbono aproximadamente, así como los diversos isómeros de posición y estructurales de éstos. Compuestos característicos incluyen 2-bromobutano, 3-bromopentano, 2-bromo 2-metilbutano, 2-bromo-2,4-dimetil pentano, dibromuros de alcohol tales como 2,3-dibromo butano, 2,3-dibromo-2-metilbutano, 3,4-dibromo-3-metilhexano, bromuros de cicloalcohol tales como bromuro de ciclobutilo, bromuro de ciclopentilo, bromuro de ciclohexilo, etc. La deshidrobromación de estos compuestos se efectúa usualmente a temperaturas entre aproximadamente 50 y 550°C, siendo una temperatura, dentro del margen inferior entre aproximadamente 50 a 450°C, apropiada para el tratamiento de monobromuros, y siendo empleada una temperatura dentro del margen superior entre aproximadamente 200 y 550°C apropiadamente para el tratamiento de dibromuros.

Un método conocido de recuperar bromo elemental es hacer pasar el bromuro de hidrógeno sobre un compuesto de un elemento catalítico y un soporte adsorbente. El bromuro de hidrógeno al pasar sobre este compuesto es adsorbido sobre éste, después de lo cual el bromuro de hidrógeno adsorbido es puesto en contacto con oxígeno o con un gas que



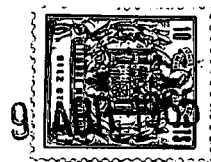
contiene oxígeno tal como aire en condiciones que efectúan la oxidación de bromo combinado. Sin embargo, esto constituye en efecto una operación de dos etapas, comprendiendo las etapas: (1) hacer pasar el bromuro de hidrógeno por sí mismo o en combinación con el hidrocarburo olefínico sobre este compuesto catalizador-adsorbente y (2) después de esto hacer pasar el oxígeno o gas que contiene oxígeno sobre el compuesto catalizador-adsorbente que contiene el bromuro de hidrógeno adsorbido.

10 En contraposición con esto, es posible, de acuerdo con el presente invento, recuperar bromo elemental con rendimientos sustancialmente cuantitativos tratando bromuro de hidrógeno con oxígeno o con un gas que contiene oxígeno, tal como aire, mientras se hacen pasar simultáneamente a la vez el bromuro de hidrógeno y el gas que contiene oxígeno sobre un catalizador en condiciones de temperatura que efectúan la oxidación directa del bromo combinado. La recuperación de bromo elemental con rendimientos casi cuantitativos es de la mayor importancia desde un punto de vista económico cuando se considera un procedimiento para preparar hidrocarburos insaturados, a la vez de naturaleza mono- y poliolefínica, de manera que el procedimiento deseado dará como resultado una operación que sea factible y atractiva económicamente al usuario posible de ésta.

25 Ejemplos de los soportes inertes preferidos para su uso en el catalizador del invento comprenden óxido de circonio, alfa-alúmina y teta-alúmina. No se prefieren soportes que tienen superficies tensioactivas por encima de 100 m² por gramo, a causa de que tales soportes tienden a adsorber bromuro de hidrógeno que entra en contacto con el

30

3 0 9 2 9 2



compuesto catalítico y así no permitirá la oxidación sustancialmente total del bromuro de hidrógeno para formar bromo elemental.

Las composiciones de materia catalíticas que se utilizan en el presente invento se pueden preparar de cualquier manera convencional o de otra manera conveniente. Un método apropiado para preparar los catalizadores comprende precipitar conjuntamente una solución acuosa de un compuesto soluble de cobre o cerio, tal como nitrato de cobre, nitrato de cerio, sulfato de cerio, o similares, con una sal del soporte inerte, tal como oxiclорuro de circonilo, por medio de una solución cáustica tal como hidróxido sódico, hidróxido potásico, o similar. Un ejemplo específico de esto sería mezclar una solución acuosa de nitrato cúprico con una solución acuosa de oxiclорuro de circonilo, y hacer alcalina la solución resultante por adición a ésta de solución diluida de hidróxido sódico. Se recupera el precipitado resultante, se lava con agua hasta quedar exento de cloro y se seca. El compuesto lavado y secado es calcinado después de esto a una temperatura desde al menos 400° hasta aproximadamente 800°C, y preferiblemente a una temperatura entre aproximadamente 500° y 700°C. La calcinación antes mencionada se puede efectuar en presencia de aire u otros medios oxidantes, si se desea, en presencia de nitrógeno u otras atmósferas inertes. Después del tratamiento de calcinación el compuesto calcinado puede ser lavado con agua para separar cualesquiera trazas remanentes de ión sodio, u otro ión de metal alcalino que pueda estar presente, impidiendo así la subsiguiente formación de bromuros de metal alca-



lino difícilmente oxidables cuando son expuestos a bromuro de hidrógeno. El catalizador así preparado puede ser configurado en cualquier forma deseada por medios convencionales incluyendo la extrusión, granulación, etc.

5 En la realización preferida del invento, el óxido de cobre y/o de cerio está presente en el compuesto acabado en una cantidad que oscila entre aproximadamente 2 y 50% en peso del soporte inerte.

El procedimiento del invento se lleva a cabo preferiblemente en un tipo continuo de operación. Está también considerado dentro del alcance del invento que el procedimiento se puede llevar a cabo en una operación de tipo discontinuo, aunque no necesariamente con resultados equivalentes. Cuando se utiliza un tipo continuo de operación, un reactor que contiene un compuesto catalítico

10 del tipo arriba descrito, es mantenido en las condiciones de trabajo apropiadas de presión y temperatura, incluyendo dichas condiciones una temperatura dentro del margen de aproximadamente 300 a 600°C y aproximadamente a la presión atmosférica. El bromuro de hidrógeno, juntamente con un gas que contiene oxígeno tal como aire, es hecho pasar a través del lecho catalizador con una velocidad espacial horaria gaseosa combinada dentro del margen de

15 aproximadamente 700 y 1500 y preferiblemente a aproximadamente 1000 (la velocidad espacial horaria gaseosa combinada es el número total de volúmenes de bromuro de hidrógeno y gas que contiene oxígeno que pasan sobre el catalizador por hora, por volumen de espacio ocupado por el catalizador).

30 La cantidad necesaria estequiométrica de oxígeno



para la reacción es $1/2$ mol (o volumen) de oxígeno por dos moles (o volúmenes) de bromuro de hidrógeno. Preferiblemente se deberá utilizar un exceso de oxígeno. Un exceso del 20% es altamente apropiado y se puede obtener, por ejemplo, utilizando aproximadamente tres volúmenes de aire por dos volúmenes de bromuro de hidrógeno.

Después del paso a través del lecho de catalizador el efluente contendrá solamente gas que no ha reaccionado y que contiene oxígeno, bromo y agua. La separación de bromo a partir de esta mezcla se logra fácilmente por destilación a causa de que al producir un rendimiento sustancialmente cuantitativo de bromo elemental no está presente bromuro de hidrógeno. La facilidad de recuperación de bromo elemental por destilación en ausencia de cualquier cantidad de bromuro de hidrógeno en el efluente del reactor contribuirá también al atractivo económico del presente procedimiento.

Los ejemplos siguientes se dan para ilustrar más el procedimiento del presente invento.

20 EJEMPLO I

Se preparó una composición de catalizador disolviendo 488 g de oxiclورو de circonilo (38% de óxido de circonio) en 500 cm^3 de agua. Además se disolvieron 447 g de nitrato cúprico en 400 cm^3 de agua y se mezclaron con la solución acuosa de oxiclورو de circonilo. Seguidamente la solución resultante fue vertida lentamente con vigorosa agitación en 2600 cm^3 de hidróxido sódico 3 normal. El precipitado resultante fue filtrado. La torta de filtro fue vuelta a poner en suspensión, fue lavada y filtrada 7 veces, cada vez con 2 litros de agua que



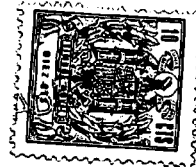
5 contenía 30 cm³ de hidróxido sódico 6 normal. Se efectua-
ron ensayos intermitentes de cloruro, con nitrato de pla-
ta. La torta de filtro fue lavada por octava vez con 6 li-
tros de agua que no contenía hidróxido sódico. Seguidamen-
te la torta de filtro fue secada durante un periodo de
16 horas aproximadamente en un horno a una temperatura
dentro del margen entre aproximadamente 120°C y 150°C,
después de lo cual el compuesto fue granulado y calcinado
durante un periodo de dos horas a 600°C. El catalizador
10 acabado contenía 44% de óxido de cobre.

EJEMPLO II

En este ejemplo se disolvieron 34 g de nitrato
cúprico en 75 cm³ de agua y se vertieron sobre 100 cm³
(55,6 g) de esferas de teta-alúmina de 1,6 mm, habiendo
15 sido calcinadas dichas esferas a una temperatura de apro-
ximadamente 1050°C durante un período de 3 horas. El com-
puesto catalizador resultante fue secado en un evaporador
rotativo y calcinado durante 2 horas a 600°C. Se repi-
tió la impregnación utilizando 79 g de nitrato cúprico
20 disueltos en 75 cm³ de agua. Las esferas fueron secadas
de nuevo en un evaporador rotativo y calcinadas durante
2 horas a 600°C. El catalizador acabado contenía 39% de
óxido de cobre.

EJEMPLO III

25 Se prepararon soluciones separadas consistentes
en 1800 g de oxiclорuro de circonilo disueltos en 2 li-
tros de agua y 246 g de sulfato de cerio disueltos en 2
litros de ácido sulfúrico 0,5 normal. Las dos soluciones
fueron mezcladas y vertidas rápidamente en 2380 cm³ de
30 hidróxido de amonio al 14%. Después de filtrar a través



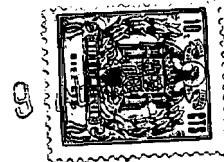
de un embudo de vacío, la torta de filtro fue cargada en una torre de lavado y lavada con agua caliente que contenía 0,035% de nitrato de amonio a la velocidad de 28,3 litros de solución por hora durante 17 horas. El catalizador lavado fue secado en un horno durante 20 horas a una temperatura de 120°C y fue molido hasta un tamaño de 2,0 a 0,6 mm. Los gránulos fueron calcinados seguidamente durante un período de 2 horas a 600°C. El catalizador acabado contenía 9% de óxido de cerio sobre el soporte de óxido de circonio.

EJEMPLO IV

Se preparó otro catalizador, que contenía 3% de óxido de cobre sobre óxido de circonio, disolviendo 68 g de nitrato cúprico en 100 cm³ de agua y 1801 g de oxocloruro de circonilo en 2000 cm³ de agua. Las soluciones fueron mezcladas y vertidas lentamente, mientras se agitaba, en 7200 cm³ de hidróxido sódico 3 normal. El precipitado resultante fue filtrado todo lo seco posible en un embudo de vacío y seguidamente fue cargado a una torre de lavado. El precipitado fue lavado con agua caliente a una velocidad de 30 litros por hora y con hidróxido de sodio 3 normal a una velocidad de 300 cm³ por hora, durante un período de 20 horas. El catalizador lavado fue secado seguidamente durante aproximadamente 70 horas a 120°C y después de esto fue calcinado durante 2 horas a 600°C. Después de esto el catalizador fue molido en partículas de 0,6 a 2,0 mm.

EJEMPLO V

Para ilustrar la necesidad de un soporte sustancialmente inerte del tipo anteriormente indicado con ma-

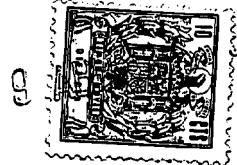


yor detalle , se preparó otro catalizador. Una solución de 265 g de nitrato cúprico disueltos en 150 cm³ de agua, fue vertida sobre 88 g. (200 cm³) de piedra pómez. El catalizador fue secado en un evaporador rotativo y después
5 de esto fue calcinado durante 2 horas a una temperatura dentro del margen de entre aproximadamente 650° y 700°C. El exceso de nitrato cúprico fue separado por tamizado en un tamiz de 1,41 mm. de abertura, comprendiendo el catalizador final 15% de óxido de cobre sobre la piedra pó-
10 mez y siendo de un tamaño de 1,4 a 2,4 mm.

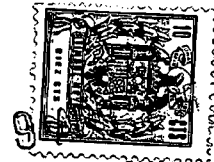
EJEMPLO VI

Los catalizadores que fueron preparados de acuerdo con los ejemplos I, II y V, anteriores, fueron ensayados para la oxidación directa de bromuro de hidrógeno.
15 En cada caso se colocó una muestra de 25 cm³ del catalizador en un reactor de vidrio montado en un horno vertical. La carga del catalizador en el reactor fue precedida por 50 cm³ de viruta de cuarzo. Se hicieron pasar bromuro de hidrógeno y aire en una mezcla que contenía un exceso
20 estequiométrico de aproximadamente 20% de oxígeno, en corriente ascendente sobre el catalizador y con una velocidad espacial horaria gaseosa combinada de 1000. Las temperaturas que fueron registradas en el centro del lecho catalizador y en la parte superior de la sección de
25 virutas de cuarzo, fueron hechas variar entre 300°C y 450°C aproximadamente. El efluente, consistente en bromo, bromuro de hidrógeno, si lo había, y agua, pasó a través de una tubería de vidrio caldeada y seguidamente dentro de un separador de hielo húmedo. Todo el bromo o bromuro
30 de hidrógeno que pasó a través del separador de hielo

3 0 9 2 9 2



húmedo fue hecho pasar dentro de un separador de hielo
seco, y después de esto dentro de un lavador o depurador
cáustico. El efluente fue hecho pasar seguidamente a tra-
vés de un tubo de muestreo de gas y en el extremo del re-
5 corrido fue recogido y analizado por medio de un espectró-
metro de masas. Los resultados se representan en la Ta-
bla I de abajo en que el catalizador A comprendía 44% de
óxido de cobre sobre óxido de circonio, el catalizador B
comprendía 39% de óxido de cobre sobre tetra-alúmina, y
10 el catalizador C comprendía 15% de óxido de cobre sobre
piedra pómez.



Se llevó a cabo otro ensayo en el que el bromuro de hidrógeno y el aire fueron hechos pasar sobre un catalizador que consistía solamente en alambre de óxido de cobre sin soporte inerte, bajo condiciones no muy diferentes de las indicadas en la Tabla I anterior, es decir, un margen de temperaturas entre 150° y 370°C y fluyendo el bromuro de hidrógeno y el aire mezclados, a una presión de 1 atmósfera, a 200 VEHG y 300 VEHG, respectivamente, dando un exceso estequiométrico de oxígeno del 20%. Este ensayo se llevó a cabo durante 50 minutos, después de lo cual se duplicó la velocidad de aire hasta 600 VEHG durante 16 minutos adicionales. Al final de este período la conversión total de bromuro de hidrógeno en bromo elemental era solamente del 0,46%.

15 EJEMPLO VII

En este ejemplo los catalizadores preparados de acuerdo con los Ejemplos III y IV anteriores fueron utilizados para la oxidación de bromuro de hidrógeno a bromo elemental, de forma continua durante un período de tiempo que se extendía hasta 273 horas. La zona de reacción comprendía un reactor catalítico de acero inoxidable y un serpentín precalentador en el que el catalizador estaba mantenido entre dos placas de acero, estando dichas placas soldadas separadamente utilizando un separador periférico, con lo que cada partícula de catalizador estaba colocada dentro de una corta distancia de dos superficies de transferencia de calor, haciendo así mínima la elevación de temperatura. El efluente del reactor fue hecho pasar a través de una batería de purificadores similar a la descrita en el Ejemplo VI y que comprendía un separa

3 0 9 2 9 2



5 dor de hielo húmedo, un separador de hielo seco y un depu-
rador cáustico. Los resultados de estos experimentos se
indican en la siguiente Tabla II en la que el catalizador
designado como E comprendía 3% de óxido de cobre sobre
óxido de circonio, y el catalizador F comprendía 9% de
óxido de cerio sobre óxido de circonio.

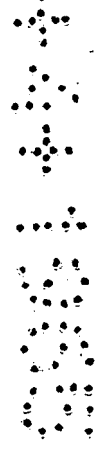
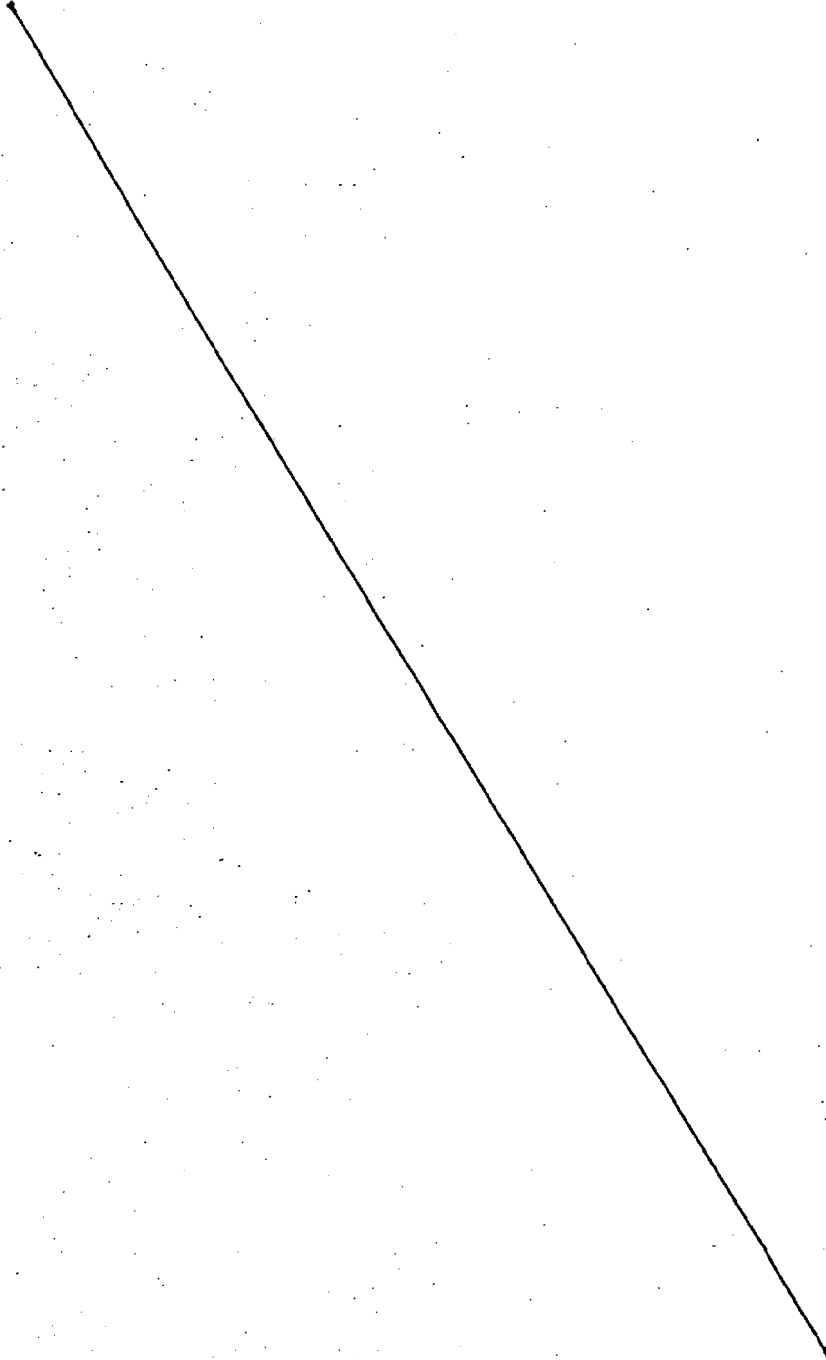


TABLA II

Catalizador E

Horas en corriente	4	17	56	80	104	132
Máxima temperatura del catalizador, °C	400	398	403	414	413	416
Velocidad espacial horaria gaseosa (Total)	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Proporción volumétrica aire/BrH	3/2	3/2	3/2	3/2	3/2	3/2
% de conversión de bromo	99,94	99,97	99,97	99,98	99,98	99,97

Catalizador F

Horas en corriente	17	35	113	165	204	273
Máxima temperatura del catalizador, °C	413	455	453	435	455	421
Velocidad espacial horaria gaseosa (Total)	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Proporción volumétrica aire/BrH	3/2	3/2	3/2	3/2	3/2	3/2
% de conversión de bromo	91,30	99,52	99,76	99,93	99,96	99,06

300292





EJEMPLO VIII

Se preparó otro catalizador más disolviendo 1056 g de oxiclорuro de circonilo en 1200 cm³ de agua. Después de esto se disolvieron 512 g de nitrato cúprico en 500
5 cm³ de agua y se añadió la solución resultante a la solución de oxiclорuro de circonilo. La solución completa de sal fue vertida lentamente, mientras se agitaba continuamente, en 5 litros de hidróxido sódico 3 normal. El precipitado resultante fue vuelto a suspender 6 veces con
10 agua que contenía hidróxido sódico. Después de 6 nuevas suspensiones el ensayo de cloruro fue negativo. El precipitado fue secado en horno durante 24 horas a 120°C, y después de esto fue calcinado durante 2 horas a 600°C. El catalizador acabado comprendía 29% de óxido de cobre
15 sobre óxido de circonio.

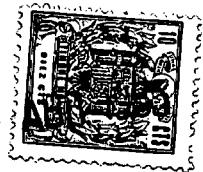
Se utilizó este catalizador para la oxidación de bromuro de hidrógeno de una manera similar a la indicada en el Ejemplo VII. Los resultados de este experimento se indican en la siguiente Tabla III.

TABLA III

Horas en corriente	18	54	80	98	116	135	178	223	245
Temperatura máxima del catalizador, °C	441	419	440	414	492	393	457	396	392
Velocidad especial horaria gaseosa (Total)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Proporción volumétrica aire/BrH	3/2	3/2	3/2	3/2	3/2	3/2	3/2	3/2	3/2
% de conversión de bromo	93,00	99,94	99,98	99,99	99,99	99,99	99,54	99,76	99,91

309292





Como se ve por la tabla anterior, la utilización de una composición de catalizador que comprende un óxido de un metal, seleccionado entre el grupo consistente en cobre y cerio, compuesto sobre un soporte inerte con un área superficial entre 5 y 100 m² por g., tal como circonia, alfa y teta-alúmina, para la oxidación directa de bromuro de hidrógeno a bromo elemental, permitirá la recuperación de rendimientos sustancialmente cuantitativos de bromo elemental. Esto está en contraposición con los rendimientos en bromo considerablemente menores que los cuantitativos efectuados por utilización de otros catalizadores, tales como óxido de cobre sobre piedra pómez, u óxido de cobre por sí sólo.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 13 de febrero de 1.964, bajo el número 344.543, 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 Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para la recuperación de bromo a partir de bromuro de hidrógeno, que comprende tratar dicho bromuro de hidrógeno con un gas que contiene oxígeno en condiciones de oxidación y en presencia de



un catalizador que comprende un óxido de un metal seleccionado del grupo que consiste en cobre y cerio compuesto sobre un soporte de óxido metálico inerte, y separar el bromo de la mezcla de reacción resultante.

5 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador comprende un óxido de al menos uno de los metales cobre y cerio compuestos sobre un soporte de óxido metálico inerte que tiene un área superficial dentro del margen de 5 a 100 m²/g.

10 3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el soporte de óxido metálico inerte es seleccionado del grupo que consiste en óxido de circonio, alfa alúmina y teta alúmina.

15 4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el catalizador comprende desde aproximadamente un 2% a aproximadamente un 50% en peso de óxido metálico compuesto sobre el soporte de óxido metálico inerte.

20 5.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el bromuro de hidrógeno es tratado con el gas que contiene oxígeno a una temperatura dentro del margen de aproximadamente 300° a aproximadamente 600°C.

25 6.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el bromuro de hidrógeno es tratado con una cantidad del gas que contiene oxígeno, el cual contiene un exceso estequiométrico de oxígeno.

30 7.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el bromuro de hidrógeno y el gas que contiene oxígeno son puestos en contacto

3 0 9 2 9 2



con el catalizador a una velocidad espacial combinada dentro del margen de 750 a 1500 volúmenes de gas por hora por volumen de espacio ocupado por el catalizador.

8.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el gas que contiene oxígeno comprende aire.

9.- Un procedimiento según la reivindicación 8, en el que el aire es suministrado en una cantidad que contiene aproximadamente un 20% más de oxígeno que el requerimiento estequiométrico del reactor.

10.- Un procedimiento para la recuperación de bromo a partir de bromuro de hidrógeno.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid,

P. A.

9 ABR 1965

Alberte de Riba
Por Entier