



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

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

formulada el 27 de Agosto de 1.966, con el número 330.639

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"PROCEDIMIENTO DE OXICLORACION DE HIDROCARBUROS ALIFATI-
COS Y DE SUS PRODUCTOS DE CLORACION PARCIAL"

=====

El invento concierne a la cloración de los hi
drocarburos alifáticos y de sus productos de cloración
parcial por medio de mezclas de cloruro de hidrógeno y de
oxígeno en presencia de catalizadores compuestos de cloru
ros metálicos depositados sobre un soporte poroso.

5

Tal reacción de cloración, que se denomina
oxicloración, se realiza prácticamente, o bien mantenien-

16 SEP



do las partículas catalíticas inmóviles unas con relación a otras en lechos fijos o móviles, o bien manteniendo estas partículas en suspensión en los gases de reacción, es decir, en lechos fluidificados.

5

Dada la naturaleza exotérmica de las reacciones de oxiclорación, es necesario, si se quiere obtener un rendimiento suficiente en productos útiles, mantener la temperatura de la zona de reacción lo más cerca posible de la temperatura óptima de reacción. Si se llega fácilmente

10

a controlar la temperatura cuando se opera en lecho fluidificado, no ocurre lo mismo cuando las partículas catalíticas son mantenidas inmóviles unas con relación a otras, en particular en lecho fijo: en ciertos puntos de la zona catalítica, se ponen de manifiesto, en efecto, temperaturas que pueden exceder en más de 100°C la temperatura óptima de oxiclорación. Estos sobrecalentamientos locales o "puntos calientes" perjudican el rendimiento de la reacción provocando especialmente:

15

- una disminución de actividad del catalizador en función del tiempo a consecuencia de la volatilización de los cloruros metálicos que contiene, especialmente del cloruro de cobre

20

- la formación de productos clorados secundarios

25

- la destrucción de una parte importante del hidrocarburo por combustión.

30

Estos puntos calientes se deben al hecho de que prácticamente la reacción no tiene lugar más que en una pequeña porción del lecho catalítico, de manera que la superficie de cambio térmico en esta zona de reacción es in



suficiente para asegurar la evacuación del excedente de calorías hacia el exterior.

5 Con el fin de mejorar la eliminación del calor, se ha propuesto ya el empleo de reactores tubulares de pequeña sección, o provistos de un haz de tubos cambiadores dispuestos en el lecho catalítico; se ha definido también una superficie mínima de cambios térmicos por unidad de volumen de catalizador. Sin embargo, estos medios no son más que paliativos y ninguno permite repartir la reacción de manera conveniente sobre toda la extensión del lecho.

10
15
20

Otro medio para limitar las puntas de temperatura, consiste en favorecer los cambios térmicos en la pared operando con velocidades muy grandes de paso de los gases por el reactor. Este procedimiento no es, sin embargo, aplicable más que en el caso del empleo de catalizadores de forma particular para los cuales las pérdidas de carga siguen siendo pequeñas incluso para estas grandes velocidades de paso de los gases.

25 Para compensar la disminución de actividad del catalizador que resulta de la volatilización del cloruro de cobre, se ha preconizado introducir este último al mismo tiempo que los reactivos aguas arriba de la zona de catálisis. De una manera general, es igualmente conocido paliar los inconvenientes citados más arriba escalonando la actividad del catalizador por dilución graduada de éste por partículas inertes desde el punto de vista catalítico (soporte no impregnado, por ejemplo) o partículas conductoras del calor; con la misma finalidad, se ha propuesto también disminuir la concentración de los reacti-

30



vos por dilución de éstos con un gas inerte o uno de los productos de la reacción. Sin embargo, cuando se efectúan las reacciones de oxiclорación según estos procedimientos y utilizando los soportes de catalizadores preconizados hasta ahora, se ponen de manifiesto todavía importantes diferencias de temperatura a lo largo del reactor y estos saltos de temperatura se traducen siempre en una pérdida elevada del hidrocarburo tratado, bajo la forma de óxidos de carbono y/o de productos de sustitución indeseables.

10

Ahora bien, la solicitante ha descubierto precisamente que era posible en adelante reducir de manera considerable los inconvenientes citados efectuando la oxiclорación de los hidrocarburos alifáticos o de sus productos de clорación parcial en presencia de un catalizador cuyo soporte está constituido por sílice y/o una sílice - alúmina cuyo diámetro de los poros es inferior a 45 Å, y de preferencia comprendido entre 20 y 40 Å.

15

Estos soportes pueden ser impregnados por una u otra de las combinaciones de elementos activos conocidos, por ejemplo las que comprenden un cloruro de cobre y el cloruro de potasio o de sodio. Eventualmente, tales soportes pueden convenir cuando los elementos activos citados deben contener además uno o varios compuestos de los metales del grupo VIII y/o del grupo de las tierras raras.

20

25

De una manera general, las sílices y sílices-alúminas microporosas definidas más arriba pueden servir ventajosamente de soportes de catalizador en las reacciones de oxiclорación que se desarrollan a temperaturas comprendidas entre 200 y 500°C. Pueden ser empleadas durante la oxiclорación de los alcanos como el metano o el etano,

30

16 SEP



5 y de los cloroalcanos, pero encuentran una aplicación particularmente interesante durante la oxiclорación de las olefinas como el etileno, el propileno y sus derivados clorados. En el caso particular de la oxiclорación del etileno con vistas a obtener el 1.2 dicloreetano, la solicitante ha comprobado así que para un mismo índice de conversión del cloruro de hidrógeno en productos clorados, el empleo de los soportes según el invento conduce a puntas de temperatura en el reactor netamente menores que las observadas cuando se utilizan los soportes anteriormente conocidos. Prácticamente, la temperatura varía poco y sigue siendo muy próxima a la temperatura óptima a todo lo largo del reactor; de esto resulta una mejor conversión del etileno en productos clorados, en particular en 1.2 dicloreetano, y una duración de vida mayor del catalizador.

10
15
20
25 La influencia favorable de los soportes microporosos según el invento se manifiesta igualmente cuando la oxiclорación tiene lugar bajo presión. Para diluciones del catalizador y de los reactivos comparables, se observa que la diferencia máxima de temperatura puesta de manifiesto con el catalizador a base de soporte microporoso es inferior en 50% por lo menos a la que se registra con los soportes conocidos que tienen un diámetro de poros de por lo menos 60 Å. El porcentaje en producto clorado útil obtenido es incrementado.

30 Con el fin de poner mejor de manifiesto las propiedades notables de los soportes de sílice o de sílice-alúmina en cuestión, damos tres ejemplos de su aplicación a la oxiclорación del etileno en 1.2 dicloreetano. Es



bien cierto que estos ejemplos no pretenden en absoluto li
mitar el alcance del invento y no describen de hecho más
que un medio particular de ponerlo en práctica.

Ejemplo 1

5

Oxicloración del etileno en lecho fijo a la presión atmos
férica

Se utiliza un reactor tubular de acero inoxidable
de 21 mm de diámetro cuya parte inferior (altura 350
mm) está separada del reactor propiamente dicho (altura
370 mm) por una rejilla de níquel que soporta el cataliza
dor.

10



Esta parte inferior sirve de precalentador pa
ra la mezcla de los reactivos, mientras que la parte supe
rior está llena de 80 cm³ de partículas sólidas constituí
das por partículas de soporte impregnadas a razón de 7%
en peso de cobre.

15



El conjunto precalentador-reactor está rodea
do de una doble envolvente con circulación de aceite ter
mostatizada.

20

Los reactivos se introducen en el precalenta
dor en las proporciones siguientes en moles/h:

25

HCl	:	0,70
C ₂ H ₄	:	0,385
aire	:	1,083

En estas condiciones, los excesos de etileno
y de aire con relación al cloruro de hidrógeno son res
pectivamente del 10 y 30%. La velocidad de los gases es
de 10 cm/seg. y el tiempo de permanencia es de tres se
gundos.

30

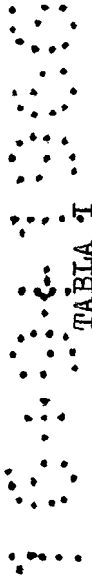


Después de 30 minutos de puesta a régimen, se toma la solución que sale del lavador de reducción de HCl situado a la salida del reactor, y se valora la concentración de la cantidad de iones Cl^- presente. Se determina entonces fácilmente el índice de conversión del cloruro de hidrógeno en productos clorados.

El análisis cromatográfico de los productos clorados obtenidos muestra que con los soportes según el invento, el índice de conversión total de HCl puede ser asimilado al índice de conversión de HCl en 1.2 dicloroetano, siendo la cantidad de 1.1.2 tricloroetano formado cada vez despreciable.

Una vez definidas, estas condiciones operativas, se han ensayado sucesivamente seis soportes microporosos según el invento comparándolos con otros dos soportes de sílice macroporosa. Para cada soporte, se ha determinado previamente la curva representativa del índice de conversión de HCl en función de la temperatura; en todos los casos se ha comprobado que esta curva presentaba un máximo. Es esta temperatura óptima la que ha sido finalmente elegida como temperatura del baño de aceite.

Para cada uno de los ocho soportes estudiados, numerados de 1 a 8, se han obtenido los resultados de la tabla I que permiten comparar las diferencias de temperatura (ΔT) medidas a lo largo del reactor.


TABLA I

Nº de la prueba	Soporte examinado			$\Delta T = \text{temp. lecho} - \text{temp. aceite, en } ^\circ\text{C}$							Temp. del aceite en $^{\circ}\text{C}$	Indice de conversión de HCl %	
	Naturaleza	Dimensiones de los granos mm	Diámetro medio de los poros \AA	Altura por encima de la rejilla									
				0	1	2,5	5	10	20	ΔT max.			
1	Silice microporosa	1-2	22	20	20	20	20	21	21	21	21	220	70
2	"	1-2	28	26	26	25	23	18	6	6	26	250	90
3	"	1-2	22	22	22	20	18	14	6	6	22	250	84,0
4	"	1-2	30	23	23	23	22	21	14	14	23	250	79
5	"	2-6	24	14	15	17	18	17	-	-	18	220	50,6
6	Silice-alfúmina	2-6	39	18	21	23	25	24	-	-	25	220	64,0
7	Silice macroporosa	1-2	67	128	48	27	12	4	1	1	128	250	84,0
8	"	1-2	67	0	-	-	57	27	-	-	57	280	64,0

Prueba efectuada con un catalizador diluido: 3 vol. sop. virgen + 1 vol. sop. impregnado con 7% de Cu en peso





Se comprueba, comparando las pruebas 3 y 7 especialmente, que para un mismo índice de conversión de HCl = 84%, la diferencia de temperatura máxima no es más que de 22°C cuando se opera según el invento, mientras que alcanza 128°C con una sílice macroporosa.

Por otra parte, incluso diluyendo el catalizador a base de sílice macroporosa, como en la prueba 8, la punta de temperatura comprobada en la prueba 6 muestra claramente que para un mismo índice de conversión de HCl la sílice-alúmina microporosa es todavía preferible.

El gráfico anejo, representa el perfil térmico del reactor en el curso de las pruebas 2, 3 y 7; se han llevado las diferencias Δt , en grados C tomados en diferentes puntos del reactor tales como se citan en la tabla I, la uniformidad de temperatura obtenida operando según el invento aparece allí claramente.

Ejemplo 2

Oxícloración del etileno en lecho fijo bajo una presión de 8 atmósferas

Se utiliza un reactor tubular de acero inoxidable de 27 mm de diámetro interior y de 100 cm de altura, provisto de una doble envolvente con circulación de aceite termostaticada.

Se prepara el catalizador impregnando el soporte con inmersión en una solución de CuCl_2 y de KCl, cuyas concentraciones han sido calculadas de manera que el volumen de solución adsorbido contenga las cantidades de CuCl_2 y de KCl necesarias para la impregnación deseada. Después de la eliminación de la solución en exceso, el ca

16 SE



talizador se seca luego a 150°C durante 16 horas.

5 Las pruebas, cuyos resultados figuran en la tabla II siguiente, han sido efectuadas utilizando dos soportes catalíticos de porosidad diferente, uno constituido de sílice-alúmina microporosa y el otro de alúmina macroporosa. Siendo desprendimiento de calor mucho más elevado a 8 atmósferas que a una atmósfera, se ha debido diluir a la vez el catalizador (sobre todo en el caso de la alúmina) y los reactivos con objeto de mantener la temperatura entre límites aceptables. Así, pues, las condiciones de reacción fueron las siguientes:

10
15
20

Presión	:	8 atmósferas
Vol. catalizador/vol. diluyente	:	1/1
Caudal de HCl	:	11,20 moles/h
Caudal de C ₂ H ₄	:	6,16 moles/h
Caudal de aire	:	15,99 moles/h
Caudal total de los reactivos	:	33,35 moles/h
Caudal de nitrógeno de dilución	:	33,55 moles/h

Los excesos de etileno y de aire con relación al cloruro de hidrógeno son, respectivamente, de 10 y 20%, la velocidad de los gases es de 20 cm/seg y el tiempo de permanencia de 5 seg.

25 El índice de conversión de HCl en productos clorados ha sido determinado de la misma manera que en el ejemplo 1 y se ha determinado el contenido en 1.2 dicloroetano del producto obtenido por cromatografía en fase de vapor.

35 Habiéndose elegido las temperaturas del baño

16 SEP



de aceite con objeto de obtener el mismo índice de conversión de HCl, los resultados son los siguientes:

9
8
7
6
5
4
3
2
1

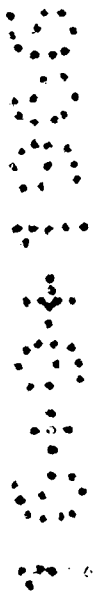


TABLA II

Catalizador		Temperatura del aceite °C	Temperatura en el lecho °C	ΔT °C	Indice de conversión de HCl en prod. organ. %	Contenido en DCE del prod. organ. mol/100 moles		
Naturaleza	Impregnación							
	Diámetro medio de los poros A	Cu gr/Kgr	K gr/Kgr					
Alumina	71	63	33	225	425	200	82,9	91,5
Silice-Alúmina	39	64	29	265	358	93	82,6	95,3





Se comprueba una punta de temperatura netamente menos elevada en el caso del soporte de poco diámetro de poros.

Ejemplo 3

5

Oxicloración del etileno en lecho fluido bajo una presión de 8 atmósferas

Con el fin de mostrar la eficacia de los soportes microporosos según el invento en el caso de los lechos fluidos, se ha utilizado luego un reactor tubular vertical de 50 mm de diámetro y de 100 mm de altura, coronado por una parte ensanchada destinada a recoger las finas partículas arrastradas por los gases, estando rodeado el conjunto por una doble envolvente con circulación de aceite termostatzada.

10



15



20

El catalizador está constituido por un soporte de sílice-alúmina que tiene un diámetro medio de poros igual a 39 \AA y de granulometría comprendida entre 0,044 y 0,125 mm, impregnado por aspersion por una solución de CuCl_2 y KCl con objeto de obtener contenidos respectivos de cobre y de potasio de 62 y 26 gr/kg.

La prueba ha tenido lugar en condiciones siguientes:

25

Presión	:	8 atmósferas
Caudal de HCl	:	25,0 moles/h
Caudal de C_2H_4	:	12,1 moles/h
Caudal de aire	:	35,7 moles/h
Temperatura	:	264°C.

30

En estas condiciones, existe un defecto de 3% de etileno y un exceso de 20% de aire contados ambos



con relación al cloruro de hidrógeno. La velocidad de los gases es de 7 cm/seg y el tiempo de permanencia de 14 seg.

5 El índice de conversión de HCl y la pureza del 1.2 dicloreto, medios como en los ejemplos 1 y 2, son, respectivamente, de 93% y 96 moles/100 moles.

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia, el 28 de Agosto de 1.965, bajo el número 29.762, 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:

15 1.- Procedimiento de oxiclорación de hidrocarburos alifáticos y de sus productos de clорación parcial que consiste en someter uno o varios de estos compuestos a la acción de una mezcla gaseosa que comprende cloruro de hidrógeno y oxígeno diluido o no por nitrógeno, a una
20 temperatura comprendida entre 200 y 500°C, en presencia de un catalizador constituido por uno o varios cloruros de metales tales como el cobre, el potasio, el sodio, los metales del grupo VIII y del grupo de las tierras raras,
24 depositados sobre un soporte poroso, caracterizado por



que el soporte del catalizador está constituido por sílice y/o una sílice-alúmina cuyo diámetro de los poros es inferior a 45 \AA .

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el soporte posee un diámetro medio de los poros comprendido entre 20 y 40 \AA .

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que el catalizador está dispuesto en lecho fijo.

10 4.- Procedimiento según una u otra de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el compuesto tratado es etileno.

15 5.- Procedimiento de oxiclорación de hidrocarburos alifáticos y de sus productos de clорación parcial.

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.

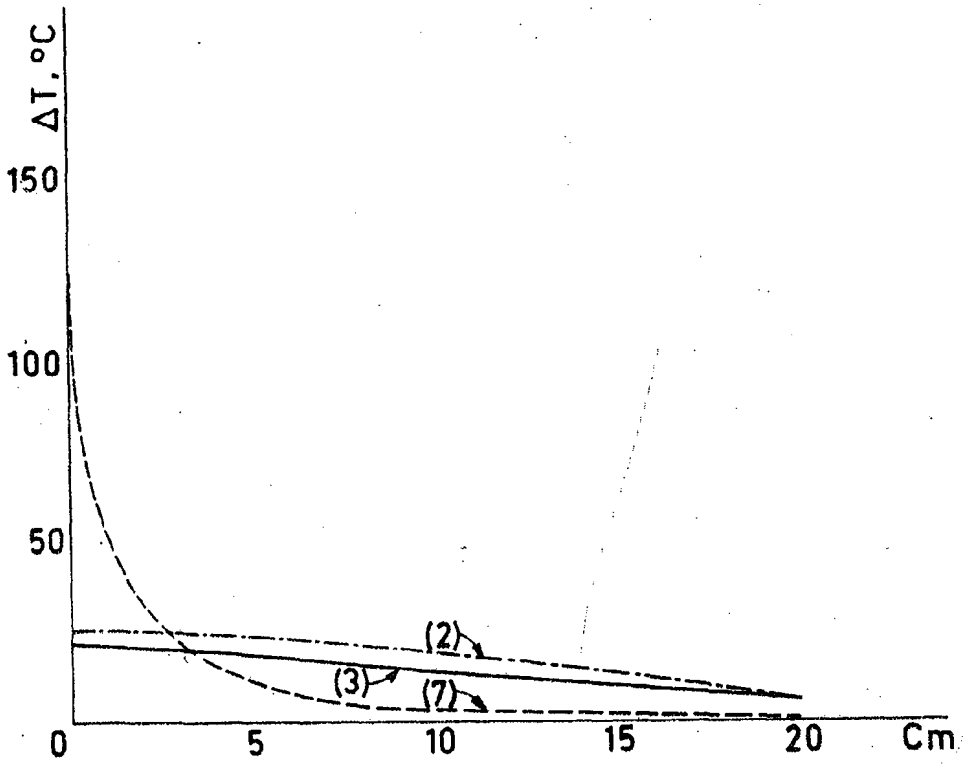
20 Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

16 SEP. 1900

P. A.

Oficio de Elzaburo
Por Fecen.



Carta