

355105

P-33.876

Kg/Hüb OZ 65159 sp.



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, establecida en Troisdorf, Bez. Köln, República Federal Alemana, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA EJECUCION DE REACCIONES EXOTERMICAS EN LECHOS FLUIDIFICADOS"

=====

El invento se refiere a una mejora en la ejecución de reacciones exotérmicas de reaccionantes gaseosos en lecho fluidificado, pudiendo estar formado el lecho fluidificado por un catalizador sólido. El nuevo procedimiento es descrito en lo que sigue con ayuda de una reacción especialmente importante para el invento, a saber la formación de 1,2-dicloroetano por reacción de etileno con cloruro de hidrógeno y aire sobre un lecho fluidificado de catalizador. Las medidas descritas para este procedimiento especial tie-

5



nen sin embargo importancia general para dichas reacciones en lechos fluidificados, de manera que las nuevas características del invento explicadas en el ejemplo especial son importantes de forma general para la ejecución de reacciones en capa fluidificada, especialmente en reacciones exotérmicas en capa fluidificada.

Es conocido fabricar 1,2-dicloroetano haciendo reaccionar etileno con cloruro de hidrógeno y aire sobre catalizadores a temperaturas elevadas. Como catalizador se propone especialmente cloruro de cobre, que puede estar incorporado sobre materiales de soporte apropiados tales como alúmina u otros materiales sólidos. La reacción se ejecuta lo más convenientemente en el margen de temperaturas de 250 a 290°C. El procedimiento es exotérmico. Esta exotermicidad y la magnitud del grado de transformación deseado de material de fineno determinan ampliamente al procedimiento utilizado y a la técnica empleada. El trabajo en catalizadores sólidos dificulta la evacuación del calor de reacción. Esto conduce fácilmente a sobrecalentamientos locales en el lecho de contacto, que perjudican de forma indeseable al rendimiento por combustión parcial de etileno y por la formación de hidrocarburos más clorados.

De forma más sencilla se pueden lograr temperaturas uniformes en lechos de polvo fino de masa de contacto. Aquí aparecen otras dificultades uniformes y limitaciones en la elección de las variables del procedimiento. Esencialmente hay que tener en cuen-



ta aquí las pérdidas por descarga de masa de contacto y la magnitud del grado de reacción deseado del material. En este caso, el rendimiento de reactores con capa fluidificada, si han de presentarse, pérdidas de
5 masa de contacto económicamente interesantes y rendimientos lo más altos posibles, solo pueden variar dentro de los estrechos límites que se desprenden de la velocidad del punto de fluidificación de la masa de contacto empleada y de la velocidad de los gases. Una
10 densificación del lecho a causa de una velocidad del gas más baja conduce inmediatamente a fuertes sobrecalentamientos y consiguientemente a mayor combustión de etileno. Mayores velocidades de circulación producen la descarga de la masa de contacto, lo cual no sólomente
15 perjudica a la economía del procedimiento, sino también a la estabilidad del grado de reacción. Especialmente en dichas reacciones fuertemente exotérmicas se contraponen también las exigencias del procedimiento al comienzo del procedimiento y al final del procedimiento,
20 que se pueden hacer concordar solo con dificultad. El comienzo del procedimiento precisa velocidades de gas comparativamente altas con buena evacuación de calor, y el final del procedimiento exige exactamente lo contrario, es decir, velocidades de gas lo más bajas posibles,
25 para poder reducir al mínimo la descarga del material de contacto.

El invento muestra una nueva manera de superar estas dificultades. Se ha mostrado que estas pueden ser ampliamente reducidas cuando se acomoda la estructura del lecho fluidificado a la característica de tiempo
30



po-grado de reacción del transcurso del procedimiento.

Referencias teóricas que coinciden bien con la práctica para la fabricación de 1,2-dicloroetano, muestran en el procedimiento indicado que por ejemplo
5 ya después de aproximadamente una décima parte del tiempo que se precisa para un grado de reacción de aproximadamente 98%, ha reaccionado el 80%. La mayor parte de la cantidad de calor de esta reacción exotérmica se libera por lo tanto en una fase inicial relativamente
10 corta y debe ser evacuada en ella. En el resto de la reacción, que sin embargo puede necesitar un considerable lapso de tiempo, se libera solo una limitada cantidad de energía, de manera que en este caso los problemas de la evacuación de calor son considerablemente más
15 limitados.

De acuerdo con la teoría de la transmisión de calor en lechos fluidificados, altas cargas por unidad de sección transversal y las correspondientes altas velocidades de circulación producen altos coeficientes de
20 transmisión de calor en comparación con pequeñas cargas por unidad de sección transversal y las correspondientes pequeñas velocidades de circulación de gas, tal como es conocido por ejemplo de trabajos de Ernst, Wicke Fetting y otros sobre la influencia de la velocidad del gas sobre el coeficiente de transmisión de calor en lechos
25 fluidificados.

Correspondientemente, el procedimiento de acuerdo con el invento propone trabajar con un lecho
30 fluidificado dividido en varios espacios de reacción,



cuyos espacios de reacción que es comunicación entre sí se diferencian entre ellos en manera determinada en la superficie de la sección transversal de cada uno.

5 Correspondientemente, el objeto del invento es un procedimiento para la ejecución de reacciones exotérmicas en lechos fluidificados y especialmente para la fabricación de 1,2-dicloroetano por reacción de etileno, cloruro de hidrógeno y aire en lecho fluidificado, con
10 catalizadores de cloruro de cobre sobre soportes de material sólido, que está caracterizado porque se trabaja con un lecho fluidificado dividido en al menos dos espacios de reacción comunicados entre sí y dispuestos uno encima de otro, acomodándose la superficie de la
15 sección transversal de estos espacios de reacción y con ello la velocidad de gas de tal forma a la reacción exotérmica, que en el espacio de reacción inferior (introducción de gas) se trabaja con menor superficie de la sección transversal con mayor velocidad de gas, y
20 en el espacio de reacción superior (salida de gas) se trabaja con mayor superficie de la sección transversal con pequeñas velocidades de gas.

El espacio de reacción inferior con la velocidad de gas más alta, es dimensionado preferiblemente
25 en este caso -de la forma más conveniente en un camino de reacción alargado- de manera que una parte considerable del calor de reacción que resulta en total se puede liberar con las velocidades de gas comparativamente mayores y con ello se obtienen coeficientes de transmisión de calor mayores. Puede ser especialmente con-
30



veniente mantener este margen de velocidades mayores de gas hasta que se haya alcanzado un grado de transformación de aproximadamente 80 a 90% de la teoría. Directamente después se ensancha el lecho fluidificado en el sentido del invento, es decir, la superficie de la sección transversal se hace mayor. Con ello se disminuye la carga específica por unidad de superficie, es decir, la velocidad de gas se hace más pequeña. En este margen de velocidad de circulación más pequeña puede permanecer la mezcla de reacción gaseosa hasta que se haya acabado la reacción. Mediante la correcta concordancia de las superficies de la sección transversal entre sí, es posible hacer disminuir la carga de gas en el espacio de reacción superior hasta cerca de la velocidad de aflojamiento. Con ello se reduce hasta un mínimo la descarga indeseable de material de contacto.

Los coeficientes de transmisión de calor que se establecen con las diferentes velocidades de circulación de acuerdo con el invento, se corresponden de manera hasta ahora no lograda con las exigencias de dicha reacción exotérmica. Los valores más altos aparecen en la zona inferior, precisamente donde la cantidad del calor a evacuar por unidad de tiempo es máxima. Los coeficientes de transmisión de calor que son más pequeños con las más pequeñas cargas por sección transversal en el espacio de reacción superior se acomodan a la más pequeña cantidad de calor a evacuar aquí de este por unidad de tiempo. Además de esto, el grano más fino separado por clasificación por vía neumática



es llevado hacia arriba desde la zona inferior. Ya que según es conocido, los coeficientes máximos de transmisión de calor aumentan al disminuir el diámetro de los granos, aproximadamente en la proporción de alfa max. = alfa x d^{-1/3}, la disminución del coeficiente de transmisión de calor por la disminución en la velocidad en la parte superior del reactor es compensada parcialmente por la influencia del grano más pequeño, de manera que se asegura una suficiente evacuación de calor a pesar de las más pequeñas velocidades de gas.

De acuerdo con el invento se puede preferir trabajar con un espacio de reacción de superficie de sección transversal más pequeña y con un espacio de superficie de sección transversal mayor y asegurar en este caso, mediante un espacio intermedio del lecho fluidificado que se ensancha de forma cónica, una conducción homogénea del gas desde la parte más estrecha a la parte más ancha. El trabajo de acuerdo con el invento no está limitado en este caso a la utilización de un número tan limitado de espacios de reacción de diferentes superficies de sección transversal. Según el caso, se pueden disponer o crear varios escalones de la superficie de sección transversal y con ello de la velocidad del gas.

Para el ejemplo especial de la reacción de etileno con cloruro de hidrógeno y aire para obtener 1,2-dicloroetano en el procedimiento de acuerdo con el invento, se hará referencia a los dibujos anejos:

Los componentes de la reacción, etileno, clo



ruro de hidrógeno, y aire, mezclados en proporciones conocidas de por ejemplo aproximadamente 1:2:3, son introducidos a través de la conducción (1) y una placa distribuidora de gas (2) en el espacio de reacción inferior (3). Se ha mostrado especialmente conveniente trabajar en este caso con una carga específica por unidad de superficie de aproximadamente 0,3 a 0,6 m³ en condiciones normales por m² y segundo, prefiriéndose trabajar con 0,5 m³ en condiciones normales por m² y segundo. Este espacio de reacción, con un camino de reacción alargado, se prolonga hacia arriba hasta que hayan reaccionado aproximadamente el 80 a 85% del etileno en el catalizador fluidificado de cloruro de cobre. La mezcla de gas y vapor penetra subsiguientemente, a través de la parte intermedia, que se ensancha cónicamente, en el espacio de reacción superior (4), en el cual con una velocidad reducida aumenta el grado de transformación total hasta el rendimiento final deseado. La carga específica por unidad de superficie que reina en esta parte del reactor es tan pequeña, que con un coeficiente de transmisión de calor suficientemente alto se produce solo una descarga mínima de masa de contacto. Como especialmente apropiadas se han mostrado aquí cargas específicas por unidad de superficie dentro del margen de 0,14 a 0,31 m³ en condiciones normales por m² y segundo.

El calor de reacción es evacuado mediante sistemas de haces tubulares instalados en el reactor, no representados en los dibujos, cuya disposición favorece la constitución de un lecho fluidificado homogéneo.



La temperatura es mantenida en este caso aproximadamente entre 260 y 270°C. El producto de reacción abandona el reactor a través de la conducción (5).

EJEMPLO I

5 La mezcla de partida de etileno, cloruro de hidrógeno y aire en la proporción de 1:2, 1:3,3, fué introducida en el reactor a través de un plato de distribución y la carga gas mixto y de masa de contacto del catalizador de cloruro de cobre sobre alúmina se estableció en 0,75 m³ en condiciones normales por litro de masa de contacto y hora. La carga específica por sección transversal en la parte inferior del reactor era de 0,31 m³ en condiciones normales por m² y segundo y la carga por sección transversal en la parte superior era de 0,10 m³ en condiciones normales por m² y por segundo. La temperatura de trabajo en el reactor estaba entre 270 y 285°C; el grado de transformación del etileno fué de 90 a 94% en peso.

EJEMPLO 2

20 Mezcla de C₂H₄:HCl:aire = 1:2, 1:3,2.
La carga específica de gas mixto y masa de contacto fué de 0,7 m³ en condiciones normales por litro de masa de contacto y por hora, la carga específica por sección transversal en la parte inferior del reactor fué de 0,5 m³ en condiciones normales por m² y segundo y en la parte superior del reactor fué de 0,17 m³ en condiciones normales por m² y por segundo. La temperatura de trabajo estaba entre 290 y 310°C. El grado de transformación

del etileno fué de 89 a 93%.



EJEMPLO 3

5 Las proporciones de carga de partida corres-
ponden aproximadamente a las citadas en los ejemplos
1 y 2. La carga específica de masa de contacto y gas
mixto se estableció en aproximadamente 0,83 m3 en con-
diciones normales por litro de masa de contacto y por
hora, la carga específica por sección transversal era
10 en la parte inferior de aproximadamente 0,64 m3 en con-
diciones normales por m2 y segundo y en la parte supe-
rior era de 0,21 m3 en condiciones normales por m2 y por
segundo. La temperatura de trabajo estaba entre 260 y
270°C. El grado de transformación del etileno fué de
93 a 97% en peso.

15 Esta solicitud, que corresponde a la presenta-
da en la República Federal Alemana el 31 de Diciembre
de 1965, bajo el número D 49057 IVa/12g, se acoge a los
beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre
Propiedad Industrial.

N O T A
=====

20 Los puntos de invención propia y nueva, que
se presentan a continuación para que sean objeto de es-
ta solicitud de Patente de Invención en España, por



VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Un procedimiento para la ejecución de reacciones exotérmicas en lechos fluidificados, especialmente para la reacción de etileno, cloruro de hidrógeno y
10 aire para obtener 1,2-dicloroetano en lecho fluidificado con catalizadores de cloruros de cobre, caracterizado porque se trabaja con un lecho fluidificado dividido al
15 menos en dos espacios de reacción comunicados entre sí y dispuestos uno encima de otro, acomodándose la superficie de sección transversal de estos espacios de reacción y con ello las velocidades de gas a la reacción exotérmica de tal manera que en el espacio de reacción inferior (entrada de gas) se trabaja con una superficie de sección transversal más pequeña y con mayor velocidad de gas y en el espacio de reacción superior (salida de gas) se trabaja con una mayor superficie de la sección transversal con menores velocidades de gas.

20 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se mantiene una velocidad de gas más alta en el lecho fluidificado hasta que se alcanza aproximadamente el 80 a 90% del grado de transformación.

25 3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la superficie de sección transversal del espacio de reacción superior se ensancha, de tal manera que la velocidad de gas puede disminuir hasta cerca de la velocidad de aflojamiento.

30 4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se trabaja con un lecho



fluidificado, cuyo espacio de reacción inferior se convier-
-te en el espacio de reacción superior ensanchándose de for-
ma cónica.

5 5.- Un procedimiento según las reivindicaciones
1 a 4, caracterizado porque para fabricar 1,2-dicloro-
etano se trabaja en el espacio de reacción inferior con
una carga específica por unidad de superficie de 0,3 a
0,6 m³ en condiciones normales por m² y por segundo, pre-
feriblemente con 0,5 m³ en condiciones normales por m² y
10 por segundo y en el espacio de reacción superior se traba-
ja convenientemente con una carga específica por unidad de
superficie de 0,14 a 0,31 m³ en condiciones normales por m²
y por segundo.

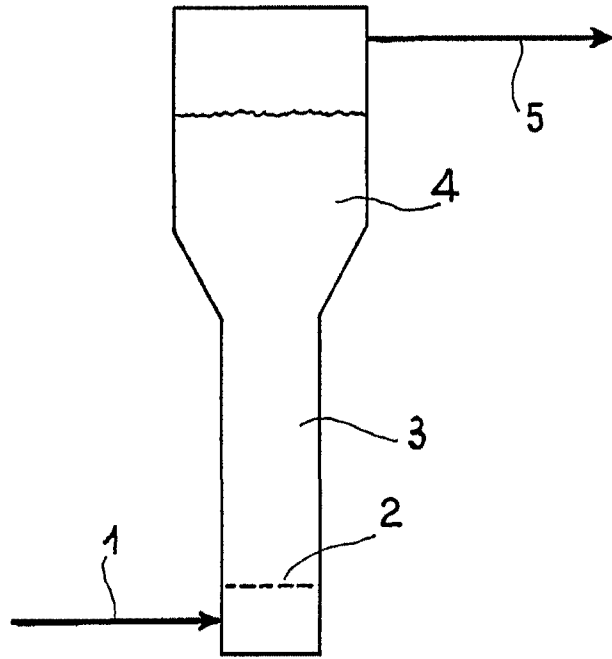
15 6.- Un procedimiento para la ejecución de reaccio-
nes exotérmicas en lechos fluidificados.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede, representado en los dibujos que se acompañan y con los
fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de doce hojas escritas a má-
quina por una sola cara.

Madrid,

P.A.



ESCALA VARIABLE