

PATENTE DE INVENCION

Ref: FMC No. 2250.



**352200**

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la preparación de un catalizador de oxiclорación".

=====

*Solicitante:* FMC CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 633 Third Avenue, New York, New York, EE.UU. de A.

=====

Esta invención abarca un nuevo catalizador de oxiclорación y un procedimiento para usar dicho catalizador en la oxiclорación de hidrocarburos, para obtener hidrocarburos clорados saturados o insaturados.

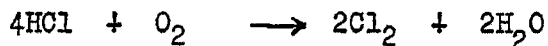
5. Es sabido que los hidrocarburos, o hidrocarbu-

- ros parcialmente clorados, pueden reaccionarse en un procedimiento de oxiclорación con cloro para producir hidrocarburos clorados dotados de mayores contenidos en cloro. En un procedimiento de oxiclорación convencional, se reaccionan conjuntamente un hidrocarburo, cloro (ó ClH) y oxígeno a temperaturas elevadas, en presencia de un catalizador, para clorar el hidrocarburo y convertir el cloruro de hidrógeno, que es un producto de reacción de la cloración, de nuevo en cloro libre y utilizable. La reacción de cloración y la conversión del cloruro de hidrógeno en cloro libre se producen simultáneamente en el mismo reactor y con igual catalizador y el cloro libre así producido se usa para cloración adicional. Como el subproducto cloruro de hidrógeno está siendo convertido constantemente en cloro libre, se obtiene una utilización más eficiente del contenido en cloro de la corriente de alimentación. Las reacciones principales que tienen lugar en la oxiclорación de un hidrocarburo, por ejemplo el metano, se ilustran como sigue:

Ecuación I



Ecuación II



La reacción ilustrada en la Ecuación II, mediante la cual se convierte ClH en cloro libre en presencia de oxígeno, se denomina a veces reacción de Deacon.

- En la realización de una reacción de oxiclорación convencional, el cloro puede ser suministrado en

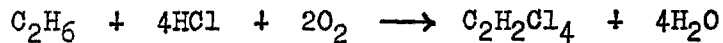
30 MAR.



forma de gas de cloro, cloruro de hidrógeno o mezclas de ellos. El cloruro de hidrógeno de la corriente de alimentación es simplemente convertido en cloro libre mediante la reacción mostrada en la Ecuación II y el cloro libre queda disponible para la cloración. Por ejemplo, en la oxiclорación de etano con ClH como única fuente de cloro, la reacción general ocurre como sigue:

5.

Ecuación III

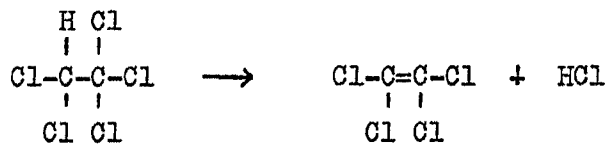


10.

Cuando se desea producir hidrocarburos clorados insaturados, tiene lugar otra reacción, de deshidrocloración, en la que se libera cloruro de hidrógeno de un hidrocarburo clorado y saturado, quedando un producto clorado e insaturado. Esta reacción puede ilustrarse mediante la deshidrocloración de pentacloetano a percloroetileno, como sigue:

15.

Ecuación IV



20.

La reacción de deshidrocloración ocurre también en un reactor catalítico simultáneamente con las reacciones de cloración y conversión de ClH anteriormente descritas. La reacción de deshidrocloración, a su vez, libera cloruro de hidrógeno, que puede convertirse en presencia del catalizador en cloro libre y



usarse para una ulterior cloración dentro del reactor catalítico.

5. A fin de que un catalizador pueda ser útil en cuanto a favorecer las reacciones que tienen lugar en el procedimiento de oxiclорación, ha de reunir ciertos requisitos. Inicialmente, el catalizador ha de ser un promotor efectivo de todas las reacciones implicadas. Esto es vital no sólo por razones de eficiencia, sino también por seguridad. Los catalizadores que tienen una actividad catalítica demasiado baja requieren excesivas cantidades de oxígeno en la mezcla de alimentación y dan lugar a mezclas inflamables y detonables.

10. Además, el catalizador ha de retener su actividad durante largos períodos de uso y no ha de volatilizarse o tornarse adherente a las temperaturas de reacción. Este último requisito es particularmente importante cuando el catalizador se emplea en un procedimiento de lecho flúido, donde ha de permanecer fluidificado y en forma desmenuzada.

15. Tan importante como los otros requisitos, es el de que el catalizador ha de ser selectivo en su actividad y no favorecer reacciones secundarias, particularmente la oxidación del hidrocarburo para formar monóxido de carbono, dióxido de carbono y otros compuestos de esta naturaleza que contengan carbono-oxígeno, con una consiguiente y completa pérdida del hidrocarburo oxidado.

20. Aunque algunos de los catalizadores anteriores, particularmente los que contienen cloruro cúprico en



combinación con ciertos metales de tierras raras, han satisfecho algunos de los citados requisitos, no han cumplido todas estas condiciones y particularmente el requisito de selectividad en cuanto a reducción de la oxidación de la alimentación de hidrocarburo.

5. En consecuencia, existe en el arte la necesidad de un catalizador de oxiclорación de larga duración, que favorezca las reacciones de oxiclорación de manera selectiva, y con elevados rendimientos, sin perder su actividad bajo las condiciones de uso.

10. Se ha descubierto ahora un catalizador que es especialmente útil para favorecer reacciones de oxiclорación y que es particularmente selectivo en su actividad catalítica, y que consta esencialmente de

15. (a) cloruro de cobre, (b) cloruro potásico, (c) cloruro de cerio y (d) un vehículo de gel de sílice que tiene un área superficial de por lo menos 150 m<sup>2</sup>/g aproximadamente y un tamaño medio de poros de unos 60 Å por lo menos, conteniendo dicho catalizador:

20. 1) por lo menos un 1,5 % en peso total de los metales catalíticos, de (a), (b) y (c), calculados como metales sin combinar, basándose el porcentaje en peso sobre el peso total de metales sin combinar y de dicho vehículo;

25. 2) una relación atómica entre potasio y cobre de 0,6:1 a 3:1; y

3) una relación atómica entre cerio y cobre de 0,4:1 por lo menos.

30. Se ha descubierto también que este catalizador es particularmente útil en un procedimiento de oxiclорación



5. ración en el que se calienta una corriente de alimentación que contiene un gas hidrocarburo  $C_1-C_4$ , oxígeno, cloro y/o cloruro de hidrógeno, a una temperatura de 325 a 600°C aproximadamente, en presencia del citado catalizador, para obtener un hidrocarburo clorado como producto, y preferiblemente tricloroetileno y percloroetileno.

10. Los catalizadores de esta invención se preparan disolviendo los agentes catalíticos, concretamente cloruro de cobre, cloruro potásico y cloruro de cerio, ya sea separadamente o en combinación, e impregnando el vehículo con una solución acuosa de los agentes catalíticos. En la práctica, el vehículo, que se encuentra en forma finamente dividida, se añade simplemente a una

15. solución acuosa de agentes catalíticos. La solución es absorbida por el vehículo y éste es secado. Preferiblemente, el secado implica una lenta evaporación de agua, por ejemplo permitiendo que los catalizadores se sequen a temperatura ambiente durante varias horas, por ejemplo

20. unas 24 horas, seguido de un completo secado en un horno en el que la temperatura se eleva gradualmente hasta unos 400°C durante varias horas. Durante la fase de secado, los agentes catalíticos cristalizan dentro de los poros y sobre la superficie del vehículo.

25. En la anterior descripción de la preferida preparación del catalizador, los cloruros de los metales catalíticos son cristalizados sobre el vehículo. Sin embargo, debe entenderse que ciertas sales solubles en agua de estos metales catalíticos, por ejemplo los acetatos, nitratos, etc., de cobre, potasio y cerio, pueden

30.



5. cristalizarse también a partir de soluciones acuosas sobre el vehículo, de igual manera que las correspondientes sales cloruros. Las sales cristalizadas pueden convertirse luego en los correspondientes cloruros metálicos mientras se encuentran sobre el vehículo, mediante contacto del catalizador y el vehículo con cloro o  $ClH$  a las temperaturas normalmente usadas en reacciones de oxiclорación.

10. La proporción total de catalizadores sobre el vehículo es del 1,5 al 35 % en peso aproximadamente, calculados como los metales sin combinar, basándose este porcentaje en peso sobre el peso total de los metales sin combinar y del vehículo. El uso de menos del 1,5 % aproximadamente no proporciona suficiente catálisis de las reacciones anteriormente descritas; más

15. del 35 % aproximadamente es despilfarrador, puesto que el catalizador opera sobre la base del área superficial disponible para los reactivos y un depósito de más del 35 % simplemente tiene por resultado una acumulación de capas más espesas de las sales catalíticas, sin

20. ningún efecto catalítico adicional. Sin embargo, es evidente que unas proporciones superiores al 35 % serán también efectivas.

25. El potasio y el cobre usados en el presente catalizador se emplean en proporciones suficientes para dar una relación atómica de 0,6:1 a 3:1. Además, la relación atómica entre cerio y cobre es por lo menos de 0,4:1. Tal como se emplea aquí, el término "relación atómica" se refiere al número de átomos de un metal catalítico presente, respecto a los átomos de otro metal

30.



catalítico. La manera preferida de depositar esta relación de agentes catalíticos sobre un vehículo consiste en disolver los cloruros de estos catalizadores metálicos en una relación correspondiente a la relación atómica deseada en una solución acuosa e impregnar el vehículo con la solución. La cantidad total de catalizador que se deposita sobre el vehículo está regida por la concentración de las sales catalíticas en solución. El catalizador preferido contiene del 2 al 3 % aproximadamente en peso de cobre, potasio y cerio, calculado como el metal sin combinar, basándose el porcentaje en peso sobre el peso total de los metales sin combinar y del vehículo.

El contenido en cerio del presente catalizador puede suministrarse en forma de cloruro de cerio puro. Sin embargo, las sales de cerio que contienen proporciones menores de otros metales de tierras raras como impurezas pueden emplearse, siempre que el cerio se encuentre presente en las proporciones requeridas en el catalizador. Normalmente, en la extracción de metales de tierras raras de minerales de Monozita o Bastnaesita, se obtiene una mezcla de tierras raras que contiene aproximadamente un 45 % en peso de cerio. El contenido en cerio de esta mezcla puede utilizarse mejor mezclando la mezcla de tierras raras con valores de cerio puro para obtener una mezcla final que contenga un 90 % de cerio y sólo un 10 % aproximadamente en peso de otros metales de tierras raras como impurezas. El uso de mezclas de tierras raras para suministrar valores de cerio es deseable porque es una fuente



30 MAR 1966

relativamente económica de dichos valores en comparación con las sales de cerio puras.

5. El vehículo poroso empleado en el presente catalizador es preferiblemente gel de sílice, particularmente el tipo microesferoidal (catalizador de gel de sílice Grado 951 de la Grace Chemical Company), de un área superficial de 150 m<sup>2</sup>/g aproximadamente, por lo menos, y un tamaño medio de poro de 60 Å aproximadamente, por lo menos.
10. El tamaño de partícula del vehículo puede variar, dependiendo del tipo de reactor en que se emplee el catalizador. El general, los catalizadores pueden variar de tamaño entre 30 y 400 mallas. Sin embargo, si el catalizador se usa en reactores de lecho flúido (tal como más adelante se definen), el tamaño de partícula del mismo puede oscilar entre 10 y 600 micras; las partículas microesferoidales que tienen un tamaño medio de 54 a 65 micras son preferidas en los reactores de lecho flúido.
15. Además de catalizar las reacciones de oxiclora-  
ción, el presente catalizador efectuará la cataliza-  
ción de la reacción Deacon por sí mismo, así como cua-  
lesquiera reacciones de deshidrocloración que tengan  
lugar simultáneamente con la reacción de oxiclora-  
ción.
20. En la realización de una reacción de oxiclora-  
ción con el uso del presente catalizador, se mezcla una corrien-  
te gaseosa que contenga una fuente de cloro, es decir  
cloruro de hidrógeno y/o cloro, con un gas que contenga  
oxígeno y con un gas hidrocarburo (o gas hidrocar-  
buro parcialmente clorado) y se calienta a una tempera-
- 25.
- 30.



tura de 325 a 600°C aproximadamente, en presencia del catalizador. La proporción relativa de estos reactivos puede variarse, dependiendo del grado de cloración de hidrocarburo que se desee y del producto también deseado. Por ejemplo, en la oxiclорación de metano, etano, etileno, propano, butano o derivados de ellos, pueden añadirse entre 0,6 y 10,0 átomos-gramo de cloro (introducido como cloruro de hidrógeno y/o cloro) por mol de hidrocarburo introducido en el reactor.

5.

10.

Análogamente, el oxígeno puede variar entre 0,2 y 6,0 moles por mol de hidrocarburo introducido. En esta reacción, el oxígeno puede introducirse como gas oxígeno, como oxígeno gaseoso diluido con un gas inerte, tal como nitrógeno, como aire o como aire enriquecido con oxígeno.

15.

Los hidrocarburos y gases hidrocarburos parcialmente clorados que pueden reaccionarse en el presente procedimiento de oxiclорación, están ejemplificados por el metano, etano, etileno, propileno, propano, dicloroetano, tetracloroetano, cloruro de vinilo, dicloroetileno y butano; tal como se emplea aquí, el término "gases" incluye los hidrocarburos clorados que no son gaseosos bajo condiciones ambientes, pero que se vaporizan cuando se efectúa la reacción de oxiclорación.

20.

25.

Los productos de estas reacciones son típicamente hidrocarburos totalmente clorados y parcialmente clorados, tales como tetracloruro de carbono, percloroetileno, tricloroetileno, dicloroetano, cloruro de vinilo, dicloroetilenos y cloruro de metileno, junto

30.



- con productos secundarios, tales como agua, dióxido de carbono, monóxido de carbono y similares. Los productos se encuentran en fase vapor cuando salen del reactor. Los productos deseados son separados de los productos secundarios y purificados por medios comunes en el arte. Normalmente, los productos hidrocarburos clorados se obtienen como mezclas de productos que pueden ser separados, por ejemplo mediante destilación fraccionada, operaciones de adsorción y desorción selectivas, disolución selectiva y similares.
- 5.
- 10.

- En la manera preferida de operación, la reacción de oxiclорación se lleva a cabo en un reactor fluidificado en el que tienen lugar simultáneamente la reacción de Deacon y de deshidrocloración. En este procedimiento, se cargan una fuente de suministro de cloro (cloruro de hidrógeno y/o cloro), aire y un gas hidrocarburo, en el fondo de un reactor dispuesto verticalmente, que contiene el catalizador finamente dividido. La fuerza de los gases ascendentes levanta al catalizador desmenuzado y finamente dividido desde la base del reactor y forma una masa de partículas de catalizador turbulentas y suspendidas, sustentadas solamente por los gases ascendentes; esto es lo que se denomina un lecho fluidificado. La fluidificación del catalizador se inicia adecuadamente con nitrógeno y luego se introducen gradualmente los diversos gases de reacción hasta que alcanzan las proporciones adecuadas y comienza la reacción; la recuperación de los productos de reacción en el extremo opuesto del reactor se inicia seguidamente.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- La velocidad lineal del gas a través del lecho de catalizador es normalmente de 0,015 a 0,75 m por segundo. Unas velocidades superiores causan un arrastre indebido de finos de catalizador, en tanto que unas velocidades inferiores no efectúan una adecuada fluidificación. Cuando ha de suministrarse calor al sistema de reacción, pueden emplearse medios comunes, tales como precalentamiento de los gases de alimentación, calentadores eléctricos, etc. Sin embargo, las reacciones son por lo general exotérmicas y normalmente es necesario enfriar el sistema. A tal fin, pueden encontrarse presentes en el propio lecho fluidificado, o rodeándola, medios refrigerantes, tales como elementos enfriadores que incluyan flúidos refrigerantes.
5. En reactores de capa flúida que operan a temperaturas de 400 °C aproximadamente y superiores, es preferible usar un catalizador que contenga del 1,5 al 20 % aproximadamente por peso total de los metales catalíticos, calculados como los metales sin combinar, basándose el porcentaje en peso en el peso total de los metales sin combinar y del vehículo. Esta proporción de metal catalítico facilita la fluidificación y evita toda aglomeración de partículas de catalizador en el lecho fluidificado, debido a fusión superficial de las sales catalíticas.
10. Como variante, la reacción se lleva a cabo en un sistema en el que el catalizador se encuentra en un lecho fijo y se pasan los reactivos a través de ella o sobre la misma. Estas mismas consideraciones generales son aplicables al sistema de lecho fluidificado,
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



en el sentido de que es necesario proporcionar calor en algunas etapas y retirarlo en otras, habiéndose de emplear adecuados medios de cambio térmico.

- Los catalizadores de la presente invención son
5. altamente eficaces en cuanto a favorecer las reacciones de oxiclорación (ilustradas por la ecuación III), así como la reacción Deacon (ilustrada por la ecuación II) y la reacción de deshidrocloración (ilustrada por la ecuación IV), siendo además extremadamente selectivos
10. en cuanto a su actividad catalítica, sin favorecer la oxidación de los hidrocarburos. Estos catalizadores han tenido por resultado una utilización superior al 90 % del hidrocarburo y el cloro aportados a las reacciones de oxiclорación. Estos catalizadores retienen
15. su actividad durante prolongados períodos, cuando se usan a temperaturas de 325 a 600°C. Cuando se utilizan con estos catalizadores temperaturas preferidas de 400 a 450°C, que se requieren para la deshidrocloración, pueden producirse en un procedimiento general hidrocarburos clorados e insaturados, por ejemplo tricloroetileno y percloroetileno.
- 20.

- El potasio ha resultado ser superior a otros metales alcalinos en el presente catalizador. Sin embargo, a temperaturas superiores a 430°C aproximadamente,
25. pueden emplearse otros metales alcalinos, concretamente el sodio y el litio, en lugar del potasio, para producir catalizadores efectivos, aunque son algo inferiores al potasio. Otros metales alcalinos, tales como el rubidio, no proporcionan un catalizador aceptable.

30. Los siguientes ejemplos se ofrecen a modo de



ilustración de la preparación de los catalizadores de esta invención y su uso en reacciones de oxiclорación típicas. No han de considerarse como limitativos del ámbito de esta invención en modo alguno.

5. Ejemplo 1 - Preparación de catalizadores

10. Se impregnaron 113 g de un vehículo de gel de sílice microesferoidal, de un área superficial de 600 m<sup>2</sup>/g, un tamaño medio de poro de 67 Å y tamaño medio de partícula de 54 a 65 micras (catalizador de gel de sílice, Grado 951, de la Grace Chemical Co.), con una solución acuosa de 200 ml que contenía 7,2 g de cloruro cúprico, 5,7 g de cloruro potásico y 8,7 g de cloruro de cerio hexahidratado. El vehículo impregnado  
15. fué calentado a 200°C durante 6 horas y luego colocado en un horno de mufla durante 6 horas a 400°C hasta secarse. El catalizador resultante contenía, en peso, un 2,5 % de cobre, un 2,3 % de potasio y aproximadamente un 2,5 % de cerio, calculado como el metal sin combinar, basándose el porcentaje en peso en el peso  
20. total de los metales sin combinar y de dicho vehículo. La relación atómica entre cerio y cobre era de 0,475:1.

Ejemplo 2 - Oxiclорación de etileno

Operación A - Procedimiento de la invención

25. Se colocó verticalmente un reactor consistente en un tubo de vidrio (40,6 mm de diámetro interno y 600 mm de longitud) que contenía un soporte perforado para el catalizador y que se cargó con 50 g del catalizador descrito en el ejemplo 1. Los gases reactivos fueron introducidos en la parte inferior del reactor  
30. para formar una mezcla que contenía etileno, cloruro



30 MAR 1968

- de hidrógeno, cloro, oxígeno y nitrógeno en las relaciones molares de 1,0:0,68:1,32:1,11:6,6, respectivamente. El etileno fue introducido dosificadamente en el reactor a través de un tubo, mientras la restante mezcla de alimentación se introducía por un segundo tubo. La mezcla de alimentación fue pasada a través del reactor a un ritmo equivalente a un flujo lineal medio de 0,084 m por segundo. Esto fué suficiente para mantener el lecho de catalizador en condición fluidificada. La temperatura de reacción en el reactor era de 450 a 460°C y se mantuvo a este nivel por medio de un horno eléctrico tubular controlado mediante un graduador de energía. Los productos de la reacción que salían de la parte superior del reactor fueron recogidos, lavados y analizados. Se utilizó aproximadamente un 96% del cloro (introducido como cloruro de hidrógeno y cloro elemental) y un 93 % del carbono, en la producción de hidrocarburos clorados, convirtiéndose un 69 % del cloro introducido en tricloroetileno y percloroetileno. La conversión de carbono en óxidos de carbono fue del 7 %.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Operación B - Catalizador sin contenido de cerio

- Se repitió el procedimiento de la Operación A, a excepción de que el catalizador no contenía cloruro de cerio. La conversión de los contenidos en cloro en hidrocarburos clorados fue del 75 %, convirtiéndose un 73 % de dichos contenidos en tricloroetileno y percloroetileno. La conversión de carbono en óxido de carbono fue del 25 %.
- 25.



Ejemplo 3

- Se repitió el procedimiento del ejemplo 2, Operación A, usando los mismos reactivos y ritmos de flujo que en el ejemplo 2, con la excepción de que el catalizador contenía menos cloruro de cerio.
5. La relación atómica entre cerio y cobre fué de 0,425 :1. Asimismo, el cloruro de cerio usado contenía un 10 % de otros cloruros de tierras raras. La conversión de cloro en hidrocarburos clorados fue del 95% y la conversión de carbono en hidrocarburos clorados fue del 93 %, convirtiéndose un 67 % del cloro total introducido en el reactor (como cloro elemental y cloruro de hidrógeno) en tricloroetileno y percloroetileno. La conversión de carbono en óxidos de carbono fué del 7 %.
- 10.
- 15.

Ejemplo 4

Operación A - Procedimiento de la invención

- Se repitieron el mismo reactor y condiciones expuestos en el ejemplo 3, Operación A, con la excepción de que el catalizador contenía menos cloruro de cerio. La relación atómica entre cerio y cobre fué de 0,095:1. La conversión de cloro en hidrocarburos clorados fué del 94 %, convirtiéndose un 56 % de los contenidos totales en cloro añadidos en tricloroetileno y percloroetileno. La conversión de carbono en óxidos de carbono fué del 9 %.
- 20.
- 25.

Operación B - Catalizador que contiene cloruro de didimio en lugar de cloruro de cerio

- Se repitió el procedimiento de la Operación A, con la excepción de que el catalizador contenía cloruro
- 30.



- de didimio en lugar de cloruro de cerio. La conversión de los contenidos en cloro en hidrocarburos clorados fué del 84 %, convirtiéndose un 36 % de los contenidos en cloro en tricloroetileno y percloroetileno.
5. La conversión del carbono en óxidos de carbono fué del 14 %.

- N O T A -

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en
15. Norteamérica, con fecha 7 de abril de 1967, bajo el número 629.071; accogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención
20. por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR DE OXICLORACION"; caracterizándose por lo siguiente:

25. 1ª.- "Procedimiento para la preparación de un catalizador de oxiclорación", caracterizado porque un vehículo de gel de sílice microesferoidal dotado de un área superficial de unos 150 m<sup>2</sup>/g por lo menos y de un tamaño medio de poro de unos 60 Å por lo menos, se impregna con una solución acuosa que contiene cloruro cúprico, cloruro potásico y cloruro de cerio, y a
30. continuación la sílice impregnada, se somete a secado

30 MAR



aplicándose dichos cloruros en tales cantidades que se proporcione por lo menos un 1,5 % en peso total de los metales catalíticos de los cloruros cúprico, potasio y de cerio, calculados como metales sin combinar, basado en el peso total de metales sin combinar y del vehículo de gel de sílice, y siendo la relación atómica entre potasio y cobre de 0,6:1 a 2:1 y entre cerio y cobre de 0,09:1 a 3:1.

5.

10.

2ª.- "Procedimiento para la preparación de un catalizador de oxiclорación", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid

FMC CORPORATION

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEY  
 por: Firmado: F. Hernández Ruiz

30 MAR. 1968