

384402

PATENTE DE INVENCION

| | |
|-----------------|----------|
| SECCION TECNICA | PC 1056. |
| CLASIFICACION | |
| CLASE | B 01 |
| SUBCLASE | J |



Memoria Descriptiva **384402**
sobre:

Procedimiento para la preparación de catalizadores para la oxiclорación selectiva de hidrocarburos etilénicos.

Solicitante: PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINT-GOBAIN, entidad francesa, residente en: 67, Boulevard du Château, (92) NEUILLY-sur-SEINE, Francia.

La presente invención se refiere a catalizadores destinados a la oxiclорación de los hidrocarburos etilénicos, y más particularmente a la oxiclорación del etileno, con vistas a la obtención, a la temperatura más baja posible, con un rendimiento elevado en 1,2-dicloroetano, siendo empleados estos

5.



catalizadores especialmente en los procedimientos de lecho fluido o móvil.

- Se sabe que los catalizadores destinados a emplearse en la oxiclорación de los hidrocarburos derivan de los catalizadores bien conocidos Deacon destinados a favorecer la reacción del gas clorhídrico sobre gases que contengan oxígeno molecular con el fin de obtener cloro. Aunque se han recomendado muchas fórmulas diferentes de catalizadores del tipo Deacon en las cuales se menciona frecuentemente el cobre como principal elemento activo y casi siempre en forma de cloruro; en estas fórmulas se encuentran igualmente mencionadas diferentes adiciones destinadas a aumentar la estabilidad en caliente de los catalizadores y su actividad; estas adiciones son extremadamente diversas y comprenden un gran número de metales tales como los metales alcalinos y alcalino-térreo, el magnesio, el berilio, el hierro, el cromo, el cobalto, el níquel, el manganeso, el vanadio, el estaño, el bismuto, el antimonio, el uranio, el torio, el escandio y los diferentes metales de las tierras raras, estos diferentes elementos se disponen sobre soportes no menos diversos en las fórmulas en las que entran frecuentemente óxidos, principalmente los del aluminio, de silicio y de magnesio, estos diferentes óxidos se encuentran por otra parte frecuentemente en estado de asociaciones o de combinaciones naturales como la piedra pomez, las arcillas y las bauxitas.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Estos diferentes catalizadores permiten obtener un gran número de hidrocarburos clorados cuando se añade a la mezcla gaseosa que contiene el gas clorhídrico y el

30.



- oxígeno, diferentes hidrocarburos como aceptores de cloro; sin embargo, es evidente que según los resultados buscados y los hidrocarburos a clorar, no es solamente necesario actuar sobre la composición de los gases y las condiciones de reacción sino también sobre la naturaleza de los catalizadores empleados; finalmente no es menos evidente que estos catalizadores deben permitir evitar lo mejor posible la degradación por oxidación de los hidrocarburos a tratar así como su transformación en productos halogenados complejos pesados difícilmente utilizables.
- 5.
- 10.

En lo que se refiere más particularmente a la oxiclорación de los hidrocarburos etilénicos y más particularmente aún a la oxiclорación selectiva del etileno en 1,2-dicloroetano con los mejores rendimientos, es bien conocido que es ventajoso operar a bajas temperaturas y por tanto buscar y delimitar de forma precisa un conjunto de fórmulas suficientemente activas a estas temperaturas que prácticamente deben ser inferiores a 300°C.

15.

Con este último objeto se han recomendado catalizadores que comprenden además del cobre, metales de las tierras raras y metales alcalinos, estos últimos destinados a disminuir la volatilidad del cobre, pudiendo ser cualquiera los soportes empleados y más particularmente la sílice activa porosa.

20.

La solicitante ha encontrado que las indicaciones precedentemente proporcionadas no podían bastar en su generalidad para obtener necesariamente catalizadores convenientes. De este modo y contrariamente a lo que se ha indicado anteriormente, la presencia de metales alcalinos es inútil porque, eligiendo convenientemente la naturaleza

25.

30.



de los soportes y de ciertas adiciones metálicas, es posible obtener la oxiclорación de los hidrocarburos etilénicos a muy baja temperatura y que entonces la volatilidad del cobre es mucho menos temible; la solicitante ha encontrado además que la presencia de metales alcalinos es perjudicial porque disminuye a estas bajas temperaturas la actividad de estos catalizadores, que es posible llevar, como se ha dicho, a un elevado nivel.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

La solicitante ha encontrado además que, de forma inesperada y sin que se conozca la explicación, la gran actividad buscada no podía obtenerse más que, únicamente, por la adición al cobre de los metales de las tierras raras de número atómico igual o superior a 62 así como por la del ytrio; los restantes metales de las tierras raras son en efecto prácticamente inactivos e incluso inhibidores, ésto contrariamente a lo que había sido igualmente precedentemente indicado; además la presencia de los metales de las tierras raras, precedentemente designados, en los catalizadores de oxiclорación de los hidrocarburos etilénicos, contribuye a la estabilidad en caliente de éstos catalizadores, efecto tanto más marcado cuanto que estos metales aumentan la actividad que permite trabajar a bajas temperaturas. Como consecuencia de progresos en las técnicas de separación de los metales de las tierras raras, es posible actualmente utilizar tal o cual metal particular que se juzgue más favorable; sin embargo mezclas de metales de números atómicos iguales ó superiores a 62 pueden utilizarse así como sus mezclas con el ytrio, pudiendo contener estas mezclas igualmente pequeñas cantidades de las restantes tierras raras, suficientemente pequeñas para no



- desembocar en los efectos más bien nocivos mencionados precedentemente. Por otra parte es bien conocido que los diferentes metales de las tierras raras están presentes en la naturaleza en proporciones muy diferentes, de este modo, en la práctica industrial, las más fácilmente utilizables, por más frecuentes, son los elementos pares de número atómico igual o superior a 62 y más especialmente el samario y el gadolinio; se pueden añadir como elemento impar el europio que es igualmente fácilmente disponible ya que es separado para otras aplicaciones, así como algunos elementos más, menos raros de la serie.
- 5.
- 10.

- Finalmente la solicitante ha encontrado, y esto contrariamente a ciertas fórmulas precedentemente recomendadas, que la sílice como soporte no podía dar los resultados más favorables a estas bajas temperaturas inferiores a 280°C ó incluso inferiores a 250°C y que la alúmina activa conducía a resultados netamente mejores, su empleo era posible a estas bajas temperaturas sin entrañar oxidación notable de los hidrocarburos a tratar y esto contrariamente a lo que pasa a temperaturas más elevadas.
- 15.
- 20.

- En la práctica son convenientes diversas alúminas activas para preparar los catalizadores de la presente invención; sin embargo alúminas activas de superficies específicas comprendidas entre 150 m²/g y 380 m²/g convienen particularmente, una superficie específica demasiado grande aumenta demasiado la combustión de los hidrocarburos y una superficie específica demasiado pequeña disminuye mucho la actividad.
- 25.

- Evidentemente son utilizables los diferentes métodos generales conocidos de preparación de los cataliza-
- 30.



- dores en el presente caso con el fin de realizar las alianzas deseadas del cobre y de los metales de las tierras raras citados precedentemente con alúmina activa. Sin embargo, un método preferido es el de operar por impregnación de
5. aglomerados de alúmina, de formas diversas y superficies específicas deseadas por soluciones de compuestos de los elementos metálicos elegidos, y principalmente en lo que se refiere a la preparación de los catalizadores que deben emplearse en lecho fluido o móvil, por impregnación de microsferas de alúmina obtenidas por atomización y activadas por calcinación.
- 10.

- Las proporciones de los elementos activos en los catalizadores de la presente invención son de preferencia para el cobre superiores al 5 % en peso del metal con relación al peso del catalizador terminado y para los metales de las tierras raras empleados entre 1 % y 10 % en peso de estos metales con relación al peso del catalizador terminado.
- 15.

- Los ejemplos siguientes están dados estrictamente con objeto ilustrativo y comparativo. Un primer grupo de ensayos constituye el ejemplo 1 que muestra que catalizadores idénticos, en lo que se refiere a los metales de las tierras raras presentes y sus proporciones así como en la que se refiere a la cantidad de cobre sobre un mismo soporte, dan mejores resultados a bajas temperaturas en ausencia de elementos alcalinos.
- 20.
- 25.

- Un segundo ejemplo reagrupa los ensayos que muestran para un mismo soporte y cantidades idénticas de cobre, por una parte el efecto favorable sobre la actividad de la catalizadores, de los metales de las tierras raras
- 30.



citados precedentemente por comparación con la actividad de catalizadores que no contienen más que cobre, y por otra parte el efecto desfavorable de los restantes metales de las tierras raras.

5. Finalmente en un tercer ejemplo se muestra que, catalizadores idénticos en cuanto a sus elementos catalíticamente activos, dan resultados mucho más favorables en el funcionamiento a bajas temperaturas cuando el soporte es de alúmina activa.

10. A causa de un gran número de parámetros en presencia no es apenas posible, sin multiplicar los ensayos de forma prácticamente inútil, dar ejemplos para composiciones diversas de los gases reaccionales y para condiciones diversas de caudal y de presión; únicamente la temperatura, que es una magnitud importante a causa de su acción sobre la oxidación de los hidrocarburos, se ha conservado variable. Todos los ensayos se han efectuado en

15. lecho fluido en el mismo reactor de 20 mm de diámetro con teniendo 25 cm³ de catalizador y alimentado a la presión atmosférica por una mezcla gaseosa de aire, de gas clorhídrico y de etileno en la que la relación $HCl/C_2H_4 = 2,1$ y la relación $O_2/C_2H_4 = 0,65$. Las diferentes magnitudes

20. tomadas con el fin de controlar los resultados son el grado de conversión global X_g del etileno en % y el grado de combustión XCO_2 del etileno en %, finalmente la selectividad S_1 de transformación del etileno en 1,2-dicloroetano que es la relación del grado de conversión en dicloroetano con relación al grado de conversión global; la selectividad S_2 de transformación del etileno en cloruro de

25. 30. etilo que es la relación del grado de conversión en cloru-



ro de etilo con relación al grado de conversión global es para todos los ensayos $< 0,5 \%$ y no se ha mencionado.

5. Todos los catalizadores de los ejemplos se han preparado por impregnación a partir de soluciones que contienen los elementos metálicos previstos en forma de cloruros, con proporciones y concentraciones tales que el llenado del volumen poroso del soporte conduzca a los contenidos deseados.

10. Todos los catalizadores de los ejemplos cuyo soporte está constituido por alúmina se han preparado por medio de la misma alúmina activa que se presenta en forma de microesferas de 60 micras de diámetro medio, obtenidas por atomización y activación por calcinación de gel de alúmina; su superficie específica es de $340 \text{ m}^2/\text{g}$ y su volumen poroso de $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$.

15.

EJEMPLO 1

20. El soporte de los dos catalizadores de este ejemplo está constituido por las microesferas precedentemente definidas; el catalizador A contiene en peso 8% de cobre y 4% de gadolinio, el cual se elige como particularmente activo tal como será mostrado a continuación; el catalizador B de comparación contiene además 4% en peso de potasio. Se efectúan dos ensayos para cada catalizador, el primero a 235°C y el otro a 220°C ; los resultados están indicados en la tabla I siguiente para las magnitudes precedentemente citadas como características.

25.



T A B L A I

| Temperatura | Catalizador A | | | Catalizador B | | |
|-------------|---------------|------------------|----------------|---------------|------------------|----------------|
| | Xg | XCO ₂ | S ₁ | Xg | XCO ₂ | S ₁ |
| 235°C | 87 | 0,5 | 98 | < 2 | - | - |
| 220°C | 80 | 0,2 | 99 | - | - | - |

El efecto inhibitor del potasio es evidente; el catalizador B no funciona a 220°C é incluso a 235°C el grado de conversión global del etileno es muy pequeño.

EJEMPLO 2

15. Este ejemplo reagrupa un gran número de ensayos concernientes a diferentes metales de las tierras raras, bien puros bien mezclados y ensayos testigos concernientes a catalizadores al cobre únicamente, con diferentes contenidos, así como los ensayos concernientes al catalizador A del ejemplo 1. Los soportes están siempre constituidos por la alúmina activa precedentemente definida, realizándose los catalizadores por impregnación tal como se ha indicado precedentemente. La tabla II siguiente muestra los resultados obtenidos a las temperatura del ensayo de 235°C y 220°C.
- 20.
- 25.



10 OCT 1971

384402

T A B L A II

| C A T A L I Z A D O R E S | | |
|---------------------------|----------------------------------|---|
| | Cobre, % en peso del catalizador | Metales de las tierras raras; % en peso del catalizador |
| A | 8 | 4 Gd |
| C | 8 | 4 Sm |
| D | 8 | 4 Eu |
| E | 8 | 4 Tb |
| F | 8 | 4 Dy |
| G | 8 | 4 Ho |
| H | 8 | 4 Er |
| I | 8 | 2) Metales de la mezcla: (|
| J | 8 | 4) Sm ₂ O ₃ 30 %, Gd ₂ O ₃ 25 %; (|
| K | 8 | 7) Y ₂ O ₃ 28 %, Dy ₂ O ₃ 10 %; (|
| L | 8 | 9) + diversos (|
| M | 8 | 4 Y |
| N | 10 | 5 Ce |
| O | 10 | 5 Didima (Pr ₆ O ₁₁ 20 %, Nd ₂ O ₃ 80 %) |
| P | 10 | 5 Metales de la (La ₂ O ₃ 45 %, Nd ₂ O ₃ 40% mezcla (Pr ₆ O ₁₁ 10 %, Sm ₂ O ₃ 5 %) |
| Q | 8 | 4 La |
| R | 8 | 0 |
| S | 10 | 0 |
| T | 15 | 0 |

384402

10



| 235°C | | | 220°C | | |
|-------|------------------|----------------|-------|------------------|----------------|
| Xg | XCO ₂ | S ₁ | Xg | XCO ₂ | S ₁ |
| 87 | 0,5 | 98 | 80 | 0,2 | 99 |
| 80 | 0,7 | 97,8 | 76 | 0,3 | 98,8 |
| 85,5 | 1,0 | 96,8 | 78 | 0,4 | 98,5 |
| 79 | 0,8 | 97,1 | 70 | 0,3 | 98,5 |
| 84 | 0,9 | 97 | 78 | 0,4 | 98,6 |
| 84 | 0,8 | 97,1 | 78,5 | 0,45 | 98,5 |
| 85,5 | 0,8 | 97,3 | 78 | 0,35 | 98,6 |
| 74 | 0,7 | 97,9 | 63 | 0,3 | 98,6 |
| 80 | 0,4 | 98,5 | 67 | 0,25 | 99,1 |
| 87 | 0,6 | 97,6 | 78 | 0,25 | 98,6 |
| 86 | 0,5 | 97,8 | 75 | 0,2 | 98,6 |
| 84 | 0,5 | 98,0 | 78 | 0,25 | 99,0 |
| 63 | 0,5 | 98,4 | 47 | 0,5 | 98,2 |
| 35 | 0,1 | 97,5 | - | - | - |
| 33 | 0,15 | 98 | - | - | - |
| 75 | 1 | 97,9 | 60 | 0,2 | 98,6 |
| 67 | 0,9 | 97,8 | 55 | 0,6 | 98 |
| 67 | 0,7 | 97,8 | 55 | 0,6 | 98 |
| 70 | 0,8 | 98,0 | 64 | 0,6 | 98,1 |

384402¹⁰



Pueden hacerse numerosas comparaciones por medio de los resultados de esta tabla: el cobre solo a estas temperaturas no dá resultados suficientes (catalizadores R,S,T); entre los metales de las tierras raras diferentes a aquellos

5. cuyo empleo se reivindica en la presente invención, únicamente el lantano mejora un poco los resultados, por otra parte de forma insuficiente (catalizador Q a comparar con R); los restantes metales no reivindicados disminuyen fuertemente los resultados obtenidos (catalizadores N,O,P);
10. todos los metales de las tierras raras cuyo empleo se reivindica en la presente invención, el más activo es el gadolinio (catalizador A); sin embargo, en la práctica industrial, la mezcla de los metales empleados para los catalizadores I,J,K,L, la cual es disponible industrialmente de forma corriente, es conveniente.
- 15.

EJEMPLO 3

Se prepara un catalizador U sobre microesferas de silice de 70 micras de diámetro medio, de 350 m²/g de superficie específica y de 0,60 cm³/g de volumen poroso; los metales catalíticamente activos son el cobre cuya proporción es del 8 % en peso del catalizador terminado y el gadolinio cuya proporción es del 4 % en peso del catalizador terminado.

- 20.
25. La tabla III reúne, con el fin de facilitar la comparación, los resultados obtenidos con este catalizador U a los resultados obtenidos con el catalizador A retenido como particularmente activo y que contiene los mismos metales y en las mismas proporciones que el catalizador U, para las dos temperaturas de ensayo de 235°C y 220°C.

384402



197

T A B L A III

| Temperatura | Catalizador U | | | Catalizador A | | |
|-------------|---------------|------------------|----------------|---------------|------------------|----------------|
| | Xg | XCO ₂ | S ₁ | Xg | XCO ₂ | S ₁ |
| 235°C | < 2 | - | - | 87 | 0,5 | 98 |
| 220°C | - | - | - | 80 | 0,2 | 99 |

Esta tabla muestra claramente la pequeña actividad del catalizador U a las temperaturas de trabajo elegidas, la sílice no puede utilizarse como soporte a pesar de la presencia de una mezcla particularmente activa de metales catalíticos.

15.

N O T A

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 se refiere a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 13 de octubre de 1969, nº PV 69.34.962, acogiéndose 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 por 20 años en España, sobre: Procedimiento para la preparación de catalizadores para la oxiclорación selectiva de hidrocarburos etilénicos; caracterizándose por lo

20.

25.

30.



siguiente:

- 5. 1.- Procedimiento para la preparación de catalizadores para la oxiclорación selectiva de hidrocarburos etilénicos, y más particularmente del etileno a temperaturas de 250°C como máximo en lecho fluido o móvil, caracterizado porque se depositan sobre alúmina activa compuestos del cobre y exclusivamente uno ó varios metales del conjunto formado por el ytrio y los metales del grupo de las tierras raras cuyo número atómico es igual o superior a 62.
- 10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los soportes de alúmina activa tienen una superficie específica comprendida entre 150 y 380 m²/g.
- 15. 3.- Procedimiento para la preparación de catalizadores para la oxiclорación selectiva de hidrocarburos etilénicos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

10 OCT. 1970

PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINTE-GOBAIN.

A. GOMEZ ACEBO Y MODEY

D.º Firmador: F. Hernández Ruiz