

29 AGO. 19



4 06178

PATENTE DE INVENCION

PC 1139

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MASAS  
REACCIONABLES INTERCAMBIADORAS DE CLORO.

-----

*Solicitante* :RHONE-PROGIL, entidad francesas, residente en 6,  
rue Piccini, 75116-Paris, Francia.

-----

Int. Cl.<sup>2</sup>: CO1B

La presente invención relaciona con la  
fabricación de fosgeno a partir de óxido de carbono y  
del cloro obtenido por oxidación del gas clorhídrico,  
estando este cloro fijo en estado de cloruro cúprico  
5. sobre masas reaccionales intercambiadoras de cloro.

406178

- 2 -



El fosgeno es, como es sabido, un compuesto utilizado frecuentemente en diversas síntesis de química orgánica como la de los cloruros de ácidos, clorocarbonatos y sobre todo como las de los isocianatos por reacción con aminas. Sin embargo, algunas de estas síntesis y en particular la de los isocianatos, conducen a la formación obligatoria y simultánea de gas clorhídrico, formación que constituye una pérdida de cloro en ausencia de un posible reciclado hacia la fabricación de este fosgeno, a partir del óxido de carbono y del cloro.

Asímismo, con el fin de evitar tales pérdidas, se ha propuesto anteriormente oxidar en una primera etapa este gas clorhídrico en presencia de masas a base de cloruro cuproso, que contienen eventualmente un cloruro de metal alcalino, y hacer reaccionar en una segunda etapa el cloruro cúprico así formado en estas masas sobre óxido de carbono para fabricar fosgeno; tal empleo de cloruro cuproso como aceptador del cloruro que resulta de la oxidación del gas clorhídrico es bien conocido desde hace tiempo, habiéndose propuesto numerosas fórmulas de masas diversas, bien sea para fabricar el cloro en estado elemental, o bien para emplearlas en diversas fabricaciones de hidrocarburos clorados donde desempeñan con frecuencia una misión catalítica puesto que es posible obtener estos hidrocarburos clorados en una sola etapa enviando sobre estas masas a base de cloruros de cobre una mezcla gaseosa que contiene el gas clorhídrico, el oxígeno y los hidrocarburos susceptibles de cloración.

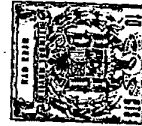
En el caso de la cloración de óxido de carbono se encuentra que tal procedimiento en una sola etapa no puede emplearse como consecuencia de la fácil hidrólisis del



- fosgeno y de la reacción de transformación del óxido de carbono en un gas carbónico a las temperaturas empleadas; utilizándose entonces en un procedimiento en dos etapas, las masas a base de cloruros de cobre deben serlo en cantidades estequiométricas y no pueden calificarse de catalizadoras.
- 5.
- Los procedimientos de este tipo anteriormente conocidos de fabricación de fosgeno emplean como soportes que forman estas masas óxidos porosos refractarios diversos e indican rendimientos bastante bajos para temperaturas de funcionamiento bastante elevadas, las cuales son susceptibles de causar corrosiones importantes a equipos bastante complejos; estos diversos inconvenientes son tales que han impedido desarrollar el procedimiento industrialmente.
- 10.
- Los ensayos efectuados por la solicitante han demostrado que las indicaciones facilitadas anteriormente sobre la constitución de estas masas no eran bastante precisas para obtener en todos los casos los rendimientos anunciados, rendimientos por otra parte insuficientes desde el punto de vista industrial, y han demostrado que no podía obtenerse mejora del resultado, más que mediante una selección precisa de la naturaleza y características de los soportes que sirven para obtener estas masas, siendo las cantidades de los elementos activos que pueden emplearse función de las características porosas de estos soportes.
- 15.
- Más precisamente, se ha observado que solamente son convenientes soportes constituidos por granos de gel de sílice porosos de una superficie específica inferior a  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , de un volumen poroso comprendido entre 0,3 y  $1 \text{ mc}/3/\text{g}$ , estando constituida la fase activa al fin de la primera etapa por cloruro cúprico y cloruro potásico, siendo la cantidad de
- 20.
- 25.
- 30.

406178

- 4 -



5. cobre de 10 a 20% en peso de la masa completa y estando comprendida la relación K/cu expresada en átomos entre 0,2 y 0,4; se ha comprobado además que la adición hasta 4% en peso de metales y de tierras raras en forma de sus cloruros permite mejorar los resultados por otra parte ya suficientes, alcanzados por medio de masas que no contienen mas que cobre y potasio en la fase activa; tales masas permiten realizar el procedimiento anteriormente descrito de fabricación de fosgeno en dos etapas, no sólomente a temperaturas más bajas que las anteriormente indicadas, sino implicando además una disminución de la tasa de transformación del óxido de carbono en gas carbónico, así como, 10. hasta hacerla nula, la de la cantidad de cloro elemental que pueda aparecer.

15. Las razones de la superioridad de las masas, conforme al presente invento no son totalmente conocidas; no obstante, puede pensarse, por una parte, que soportes de una naturaleza química diferente tales como los soportes constituidos por sílice y magnesio o los soportes de aluminio modifican el estado en el cual se halla presente el cobre en las masas, 20. pasando una parte de éste al estado de oxiclорuro o incluso de óxido, y por la otra, que los soportes de gran superficie, cualquiera que sea su naturaleza química, favorecen la transformación del óxido de carbono en gas carbónico así como la hidrólisis del fosgeno, como consecuencia de la retención de agua posible pese a las purgas con ayuda de gases inertes entre la primera y la segunda etapa del procedimiento. 25.

30. Industrialmente, es posible emplear las masas del presente invento en procedimientos en lecho fluidos, en lecho móvil o en lecho fijo. Sin embargo, es preferible emplear lechos fluidos o móviles porque permiten la realización de



- procedimientos realmente continuos y porque, sobre todo en lo que concierne a la primera etapa en extremo exotérmica, permiten fijar mejor temperaturas precisas de funcionamiento; por otra parte, el empleo de la presión en las dos etapas del procedimiento si bien no aporta ventajas desde el punto de vista de la reacción del óxido de carbono sobre el cloruro cúprico es recomendable no obstante como favorecedor de la obtención de tiempos de contacto mayores y en razón de su tendencia a disminuir la disociación del cloruro cúprico con la aparición concomitante de cloro; esta presión puede ser más o menos elevada, pero por razones de orden tecnológico es poco práctico sobrepasar aproximadamente 10 bares.
- 5.
- 10.

- La preparación de las diversas masas según el presente invento puede hacerse por cualquiera de los medios conocidos, siendo el más indicado aquí la impregnación en uno o varios tiempos de los soportes de gel de sílice por medio de soluciones de cloruros metálicos, en concentraciones y cantidad tales que después del secado se obtengan las proporciones deseadas de elementos activos por impregnación o por medio de compuestos de estos metales susceptibles de dar los cloruros correspondientes en el curso de la primera etapa del procedimiento.
- 15.
- 20.

- A continuación, diversos ejemplos comparativos de laboratorio muestran la superioridad de las masas conforme al presente invento sobre masas cuyos soportes son diferentes y después se facilita un ejemplo de fabricación de fosgeno en lecho fluidizado en una instalación piloto; todas estas masas se obtienen por impregnación de los soportes escogidos por soluciones de los cloruros de los metales.
- 25.

- Dado que la eficacia del conjunto del
- 30.



procedimiento depende principalmente de la puesta a punto de la segunda etapa, los ejemplos comparativos que muestran la superioridad de las masas según el invento conciernen a esta segunda etapa, verificándose a continuación las masas retenidas en este caso como las mejores como las que convienen a la primera etapa.

5. Todas las pruebas de laboratorio de los ejemplos 1 a 3, se efectúan en lecho fijo, a fin de obtener tiempos de contacto suficientes en un reactor de 20 mm de diámetro y de 100 mm de altura manteniendo a la temperatura deseada por un horno tubular, alimentándose este reactor ya sea por una mezcla de gas clorhídrico y de aire o por óxido de carbono cuyos caudales se miden por medio de un rotámetro. El reactor es seguido por un sistema de análisis cromatográfico que permite la dosificación de los gases  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{Cl}_2$  y por un sistema de recuperación del fosgeno formado constituido por un separador que contiene sosa, lo que proporciona por la dosificación del cloro total un segundo método de medida de la proporción del cloro presente inicialmente en las masas, fijadas sobre el óxido de carbono en estado de fosgeno.

10. Las diversas masas sometidas a estas pruebas, de granulometría comprendida entre 80 y 200  $\mu$ , son previamente tratadas durante 3 horas por una mezcla de aire y de gas clorhídrico en la proporción  $\frac{\text{HCl}}{\text{aire}} = 0,7$  a la temperatura de 400°C lo que asegura que el cobre se encuentra entonces totalmente en forma de cloruro cúprico; después las muestras así tratadas, antes de la admisión de la corriente de óxido de carbono, son purgadas con nitrógeno a la temperatura de 350°C inferior a la temperatura anterior a fin de evitar las pérdidas de cloro.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



## EJEMPLO 1

=====

Este ejemplo tiene por objeto mostrar la misión esencial desempeñada por la superficie específica del soporte de sílice; las características de superficie y de porosidad de los diferentes soportes y los porcentajes en metales de las diferentes masas así como los resultados obtenidos se consignan en la tabla siguiente, donde  $XCl_2$  designa la proporción del cloro presente en las masas, fijadas sobre el óxido de carbono en estado de fosgeno en dos horas,  $XCO$  designa la proporción de óxido de carbono transformado en el sexto minuto de funcionamiento, y  $\% CO_2$  designa la proporción  $CO_2$  en los gases después de 30 minutos de funcionamiento; T designa la temperatura en  $^{\circ}C$  a la cual se efectúa cada prueba.

T A B L A

15. Características de los soportes y proporciones de los metales

en las masas		$T^{\circ}C$	$XCl_2$	$XCO$	$\% CO_2$		
Superficie específica $m^2/g$	Volumen poroso $cm^3/g$						
3,4	1	20	0,2	375	38	27	0,1
8	0,9	20	0,2	375	37,2	20,5	0,3
59	0,8	20	0,4	375	26,3	17,2	0,7
360	0,7	20	0,4	375	12	4,8	2,8

20. El efecto de la superficie específica está aquí muy claro; más allá de  $8 m^2/g$ ,  $XCl_2$  disminuye más y más rápidamente  $XCO$ , en tanto que aumenta la proporción de  $CO_2$  formada.

## EJEMPLO 2

=====

Este ejemplo tiene por fin mostrar el interés particular de la sílice como soporte de las masas, re-



- sultando este interés a la vez de su naturaleza química y del volumen poroso elevado que puede dársele fácilmente, siendo necesario este volumen poroso para poder impregnar los soportes con las cantidades óptimas de cloruros metálicos y obtener masas cuya porosidad es accesible por los gases reaccionales. Se compara aquí una masa cuyo soporte es sílice y conforme al presente invento, aunque bastante poco activa como consecuencias del contenido relativamente escaso en cobre, con masas cuyos soportes de características diversas porosas están constituidas por elúmina o sílice y magnesio; las proporciones de los cloruros metálicos son comparables.

- La tabla siguiente facilita las características de los diferentes soportes y masas, las temperaturas de ensayo así como los resultados obtenidos expresados de la misma forma que en el ejemplo anterior.

T A B L A

Características de los soportes y proporciones de los metales en

las masas		T°C	XCl <sub>2</sub>	XCO	%CO <sub>2</sub>		
Superficie	Volumen						
Soporte específica	Poroso	%Cu	K/Cu				
m <sup>2</sup> /g	cm <sup>3</sup> /g						
Sílice	8	0,9	10	0,3 375	32	8	0,1
Alúmina	9	0,5	10	0,4 375	16	4	0,2
Sílice							
Magnesia	9	0,3	10	0,4 375	10	2	0,2

- La ventaja de la sílice se pone bien en evidencia, no permitiendo ninguno de los otros soportes obtener resultados equivalentes.



## EJEMPLO 3

=====

Este ejemplo se refiere a la comparación entre los resultados obtenidos sobre el mismo soporte con masas que contienen metales de tierra raras y una masa que no contiene más que cobre y potasio, pero conforme al presente invento. Las características de las masas y los resultados obtenidos expresados de forma idéntica que para los ejemplos anteriores se consignan en la tabla siguiente, siendo el soporte sílice de 3,4 m<sup>2</sup>/g de superficie específica y de 1 cm<sup>3</sup>/g de volumen poroso.

T A B L A

Proporción de metales en las masas

	% metales de tierras raras	%Cu	K/Cu	T°C	XC <sub>12</sub>	XCO	%CO <sub>2</sub>
				350	19,8	9,4	
15.	3	20	0,2	375	31,6	13,0	0,1
				400	37,2	20	
				450	35,1	24,2	
	4	10	0,2	375	34,4	9,0	0,1
	4	10	0,4	375	31,4	11,1	0,1
20.	0	10	0,2	375	31	8	0,1

Este ejemplo muestra bien la superioridad, a igual temperatura, de las tres primeras masas, sobre todo en lo que respecta a la proporción de óxido de carbono transformado.

## EJEMPLO 4

=====

Este ejemplo se refiere a una prueba piloto en lecho fluidizado de una masa obtenida por impregnación de microbolas de sílice de 30 a 120 micras, de 8,4 m<sup>2</sup>/g de superficie específica y de 1 cm<sup>3</sup>/g de volumen poroso siendo la





cantidad de cobre de 20% en peso de la masa terminada, siendo el cobre cúprico, y la relación de átomos K/Cu de 0,4. El conjunto del equipo en el cual la presión es de 5 bares, está constituido por:

5. -un reactor de primera etapa de 500 mm de diámetro que funciona con una altura de lecho de 9 m, en el cual el tiempo de contacto entre la masa y la mezcla  $\frac{\text{HCl}}{\text{aire}}$  de relación 0,5 es de 30 segundos;

10. -un reactor de segunda etapa de 500 mm de diámetro que funciona con una altura de lecho de 12 m, y en el cual el tiempo de contacto entre la masa y el óxido de carbono es de 100 segundos.

15. La masa circula entre dos reactores, siendo la temperatura del primero de 300°C y la del segundo de 375°C.

20. En estas condiciones la cantidad de cloro presente en los circuitos gaseosos es sensiblemente nula, siendo el porcentaje de conversión del gas clorhídrico en el reactor de la primera etapa sensiblemente 100% y el del óxido de carbono (XCO) en el reactor de segunda etapa de 30%.

25. Este ejemplo muestra, por los resultados concretos obtenidos que el procedimiento<sup>es</sup>/realmente industrial y ello empleando un equipo relativamente simple, en tanto que los procedimientos anteriormente indicados, pese al empleo de equipos mucho más complejos no pueden alcanzar resultados idénticos, lo cual es consecuencia de masas con propiedades impre-

30. cisas.

#### NOTA

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica.



debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, 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 una patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MASAS REACCIONALES INTERCAMBIADORAS DE CLORO", caracterizándose por lo siguiente:

- 5.
10. 1.- Procedimiento para la obtención de masas reaccionales intercambiadoras de cloro, destinadas al proceso de producción en dos etapas de fosgeno, a partir de gas clorhídrico, aire y óxido de carbono, constituidas por un soporte, cloruros de cobre, potasio y metales de tierras raras, estando formado el soporte por granos de gel de sílice de superficie específica inferior a  $10\text{m}^2/\text{g}$  y de volumen poroso comprendido entre  $0,3$  y  $1\text{cm}^3/\text{g}$  siendo las cantidades de cobre y de metales de tierras raras respectivamente, de  $10$  a  $20\%$  y de  $0$  a  $4\%$  en peso de las masas cuando el cobre presente está en estado cúprico y/la relación en átomos  $\frac{\text{K}}{\text{Cu}}$  del orden de  $0,2$  a  $0,4$ ; caracterizado porque comprende impregnar el soporte con soluciones de cloruros metálicos.
- 15.
- 20.
25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte se impregna con compuestos de los metales susceptibles de dar los cloruros correspondientes en el curso de la primera etapa.
30. 3.- Procedimiento para la obtención de masas reaccionales intercambiadoras de cloro, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- Esta Memoria consta de doce hojas es-

MM

406178

- 12 -



critas, a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 ABO. 1972

RHONE-PROGIL

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
p. p. Firmador L. Gaeta Fernández

A handwritten signature in dark ink, written in a cursive style. The signature appears to be "J. Gomez Acebo y Modet".

A small, handwritten mark or signature located at the bottom left of the page. It consists of several vertical, slightly curved lines, resembling a stylized letter 'M' or a similar symbol.