



416795

416795

PATENTE DE INVENCION

R 2040

F. 012-6-75

Int. Cl.<sup>2</sup>: C07C

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO DE OXICLORACION CATALITICA DE HIDROCARBUROS.

-----

*Solicitante:* RHONE-PROGIL, entidad francesa, residente en 25, quai Paul Doumer, 92408 - COURBEVOIE, Francia.

-----

La presente invención se refiere a la fabricación de hidrocarburos clorados por oxiclорación catalítica de hidrocarburos, siendo aportado el cloro al menos parcialmente por el cloruro de amonio.

5. La fabricación de los hidrocarburos clorados



5. por oxiclорación catalítica, procediendo el cloro del gas clorhídrico, es bien conocida, y es posible de esta manera obtener en especial disolventes clorados diversos así como el dicloretano que es un precursor del cloruro de vinilo.

10. Por lo demás, en la industria de la fabricación por vía química del carbonato de sosa a partir del cloruro de sodio es igualmente conocido que si el amoniaco del cloruro de amonio producido es recuperado y reciclado, el cloro correspondiente es prácticamente perdido ya que es fijado en estado de cloruro de calcio cuya utilización es difícil.

15. También ha sido propuesto desde hace largo tiempo encontrar salidas para el cloruro de amonio, por ejemplo como estiércoles, o recuperar el cloro por diversos procedimientos; mas recientemente ha sido propuesto servirse del cloruro de amonio como agente de cloración en la oxiclорación catalítica de los hidrocarburos, siendo entonces el amoniaco liberado y recuperable; esta última posibilidad de valorización del cloruro de amonio ha sido señalada en especial en la patente americana 3.159.455 que concierne a la oxiclорación de hidrocarburos de un modo mas general y que no da por lo demás ninguna precisión sobre una fabricación mas especialmente adaptada a esta fuente de cloro particular que es el cloruro de amonio cuya reactividad es inferior a la del gas clorhídrico.

20. La puesta a punto de un procedimiento de oxiclорación catalítica de hidrocarburos por medio del cloruro de amonio como fuente de cloro exige en efecto un estudio nuevo de todos los elementos de este procedimiento

25.

30.



- y particularmente de los catalizadores empleados; sin embargo la patente francesa nº 1.505.045 propone emplear catalizadores clásicos de oxiclорación por medio del gas clorhídrico e indica los rendimientos obtenidos por medio
5. de un catalizador cuyo soporte es gel de sílice, rendimientos por lo demás poco elevados; además, dado que estos catalizadores deben ser utilizados a temperaturas netamente mas elevadas que las a menudo empleadas en oxiclорación y que son poco superiores a 200° C, esto a causa de la débil
10. reactividad del cloruro de amonio, estos catalizadores se revelan ser poco estables y no convienen para operaciones de larga duración. Por último, patentes mas recientes dan algunos resultados obtenidos por medio de un catalizador cuyo soporte es la alúmina de pequeña superficie específica, catalizador que no conviene por mas tiempo.
15. Ahora se ha encontrado que pueden obtenerse excelentes resultados desde el punto de vista rendimiento, pérdidas por combustión y formación de impurezas, durante operaciones industriales de larga duración por medio de
20. catalizadores cuyos soportes están compuestos principalmente de sílice y de magnesia, siendo por lo demás la parte catalíticamente activa de estos catalizadores clasica y compuesta de cloruro de cobre y de un cloruro de metal alcalino.
25. Catalizadores de este tipo han sido descritos en la patente francesa nº 1.579.562 y en la solicitud nº 71.05.677 del 19 de Febrero de 1971 a nombre de Péchiney-Saint-Gobain y son ventajosamente obtenidos por calcinación a temperaturas convenientes para obtener las superficies activas deseadas, de hidrogel de sílice que contie-
- 30.



ne compuestos convenientes de magnesio, como el nitrato o el cloruro.

- Dichos catalizadores son aplicables normalmente según la patente francesa nº 1.579.562, citada anteriormente, a operaciones de oxiclорación no selectiva de hidrocarburos por medio del gas clorhidrico como fuente de cloro, siendo obtenida la diversidad de los hidrocarburos clorados principalmente merced a un funcionamiento posible a una temperatura suficientemente elevada que sin embargo no ocasiona una gran destrucción por combustión de los hidrocarburos tratados; ahora bien se ha encontrado de forma inesperada que estos catalizadores empleados con el etileno y el cloruro de amonio como fuente de cloro funcionan de forma sensiblemente selectiva no produciendo prácticamente mas que 1,2 dicloretano y evitando casi totalmente la formación de cloroformo y de tetracloruro de carbono, compuestos que son perjudiciales para los empleos ulteriores de dicloretano; por lo demás la proporción de óxido de nitrógeno producida permanece muy pequeña y aceptable.

- Los catalizadores que convienen mas particularmente para el procedimiento de la presente invención son aquellos cuyos soportes son formados de sílice y de magnesia y tienen una superficie especifica de 50 a 180 m<sup>2</sup>/g, estando la proporción de magnesia en estos soportes ventajosamente comprendida entre el 5 y el 30 % en peso del soporte calcinado; la proporción de cobre es corriente en este tipo de catalizadores y está preferiblemente comprendida, expresada en peso de metal con respecto al catalizador terminado, entre 2 y 7 %; la relacion del me-

416795

- 5 -



tal alcalino al cobre, estando expresados los metales en números de átomos es bastante crítica, y está preferiblemente comprendida entre 0,3 y 1,3; entre los metales alcalinos el potasio es preferido.

5. Un cierto número de otros componentes en pequeñas proporciones pueden ser añadidos en estos catalizadores, como las tierras raras o la alumina, sin que los resultados obtenidos justifiquen las complicaciones suplementarias de preparación que de ello se derivan.
10. Estos catalizadores, cuyos soportes están constituidos de sílice y de magnesia, permiten operar a temperaturas de 200° C a 380° C pero preferiblemente por debajo de 340° C con tiempos de contacto que pueden no ser muy elevados y no sobrepasar aproximadamente el segundo pero que sin embargo pueden ser mas elevados; por lo demás, industrialmente, es interesante elegir temperaturas de funcionamiento lo mas poco elevadas posible pero sin embargo compatibles con las otras características de la operación y en especial con los grados de reciclado aceptables; se
20. disminuye así la combustión de los hidrocarburos tratados así como la formación de óxidos de nitrógeno a partir del amoníaco liberado.

Evidentemente, estos catalizadores son utilizables para obtener reacciones de oxiclорación de hidrocarburos con mezclas de gas clorhídrico y de cloruro de amonio, siendo entonces los resultados intermedios desde el punto de vista proporciones de los diversos hidrocarburos clorados producidos, entre los obtenidos con el gas clorhídrico solo y el cloruro de amonio solo.
- 25.
30. Las puestas en contacto de los gases y del ca-



5. talizador en estas operaciones de oxiclорación donde el cloro es al menos parcialmente aportado por el cloruro de amonio, pueden realizarse por cualesquiera procedimientos corrientemente empleados, en especial en lecho fijo, móvil o fluido y a presiones diversas; además, como es conocido, resulta posible diluir los catalizadores por medio de diversas partículas inactivas, así como los gases por medio de diluyentes inertes o de vapor de agua.

10. A fin de ilustrar la presente invención, se da a continuación en una serie de ejemplos, resultados obtenidos en diversas condiciones por medio de catalizadores utilizados en el procedimiento de la invención, así como resultados comparativos con catalizadores anteriormente recomendados.

15. Todos los ensayos son efectuados en lecho fluidizado en un pequeño reactor de laboratorio de 20 mm de diámetro que contiene 25 cm<sup>3</sup> de catalizador, calentado eléctricamente por secciones, lo que permite realizar el perfil térmico necesario para evitar una condensación del cloruro de amonio.

20. Este reactor es alimentado por etileno y aire que ha pasado en un horno de sublimación de cloruro de amonio.

25. A la salida del reactor se recupera el cloruro de amonio no transformado, en forma cristalizada, así como los efluyentes líquidos y gaseosos con fines de análisis por cromatografía.

30. Las condiciones operatorias son definidas por:

- R<sub>1</sub>, relación molar O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,
- R<sub>2</sub>, relación molar NH<sub>4</sub>Cl/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,

416795

- 7 -



- T, temperatura del ensayo en °C,
- θ, tiempo de contacto en segundos.

Estos resultados son apreciados por:

- Xg, grado de conversión del etileno
  - 5. 
$$= 100 \frac{\text{moles } C_2H_4 \text{ transformado}}{\text{moles } C_2H_4 \text{ introducido}}$$
- Yg, grado de conversión del cloruro de amonio
  - $$= 100 \frac{\text{moles } NH_4Cl \text{ transformado}}{\text{moles } NH_4Cl \text{ introducido}}$$
- 10. - XNH<sub>3</sub>, grado de conversión del amoniaco en óxidos de nitrógeno
  - $$= 100 \frac{\text{moles } NH_3 \text{ transformado}}{\text{moles } NH_3 \text{ producido}}$$
- XCO<sub>2</sub>, grado de combustión del etileno
  - 15. 
$$= 100 \frac{\text{moles de } CO_2 \text{ formado}}{\text{moles } C_2H_4 \text{ introducido}}$$

por último las diversas selectividades en 1,2 dicloretano, tetracloruro de carbono, 1,1,2 tricloretano y cloruro de vinilo denominadas S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub> y definidas como que son las relaciones entre el número de moléculas del compuesto correspondiente y el número de moléculas de etileno transformado.

#### EJEMPLO 1

- 25. Este ejemplo da los resultados obtenidos sobre diferentes catalizadores cuyos soportes están constituidos ya sea de gel de sílice al que se ha añadido magnesia y que convienen para ser empleados en el procedimiento de la presente invención, o bien de sílice sola o de alúmina y que por diversas razones no convienen, aunque sean catalizadores corrientemente empleados en oxiclорación.
- 30.

416795



5. Todos estos catalizadores contienen, además de cobre, cloruro de potasio en su parte activa; la relación K/Cu contada en átomos es para todos igual a 0,6, valor que conviene a muchos catalizadores de oxiclорación que contienen un metal alcalino.

La repartición granulométrica adoptada conviene para los ensayos de laboratorio efectuados y está para todos los catalizadores comprendida entre 100 y 200  $\mu$ .

10. Los soportes de catalizador constituidos de sílice están en forma de microbolas de gel de sílice obtenidas por coagulación de gotitas de sol en un líquido no miscible en agua; los soportes de catalizadores constituidos de sílice y de magnesia están en forma de estas mismas microbolas que han sido impregnadas de nitrato de magnesia de tal modo que después de la calcinación la cantidad de magnesia obtenida represente el 20 % en peso del soporte; los soportes de catalizadores constituidos de alúmina activa son pequeñas partículas obtenidas por deshidratación rápida de hidragilita en una corriente de gases calientes.

15. Todos los ensayos son hechos a una temperatura T de 360° C y con un tiempo de contacto  $\theta$  de 1 segundo; las relaciones  $R_1$  y  $R_2$  se eligen iguales a 0,7 y a 1,5 y resultan convenientes para obtener resultados interesantes con los diferentes catalizadores; esta temperatura de 360° C ha sido elegida voluntariamente bastante elevada como que favorece al máximo la combustión y la formación de óxidos de nitrógeno, ello a fin de hacer las comparaciones mas fáciles.

20. Se da en el cuadro 1 las características que

25.

30.

416795

- 9 -



diferencian los catalizadores empleados, los resultados obtenidos así como unas observaciones a propósito de la producción de otros compuestos.

5. Este cuadro permite comprobar que los catalizadores que dan los mejores resultados de conjunto son los cuatro primeros: su actividad, medida por los grados a  $Y_g$  e  $Y_g$  es grande y suficiente aunque menor que la del catalizador 6 la cual no se consigue más que como consecuencia de la naturaleza y de la superficie específica del soporte; sin embargo, este catalizador preparado sobre alúmina da demasiada combustión y produce demasiado cloroformo; los cuatro primeros catalizadores dan pocos óxidos de nitrógeno y poca combustión y son además muy selectivos para la producción de 1,2 dicloroetano; por comparación el catalizador 5 sobre sílice sola, es poco activo, poco selectivo y ocasiona una combustión sensiblemente más grande que los cuatro primeros catalizadores; debe considerarse además que la utilización de los soportes a base de sílice da catalizadores más resistentes a la atrición o frotamiento que los catalizadores a base de la alúmina considerada.
- 10.
- 15.
- 20.

#### EJEMPLO 2

25. Este ejemplo concierne a los ensayos efectuados a diversas temperaturas por medio del catalizador N° 3 del ejemplo anterior para un valor de la relación  $R_1$  de 0,7 y 2 valores de la relación  $R_2$  de 0,7 y 1.

Los resultados están consignados en el cuadro 2.

30. Este cuadro muestra que es ventajoso trabajar a relativamente bajas temperaturas para que la formación



de óxidos de nitrógeno ( $X_{\text{NH}_3}$ ) y que la combustión ( $X_{\text{CO}_2}$ ) sean lo mas pequeñas posible. Sin embargo el grado de conversión del cloruro de amonio a estas temperaturas es todavía suficiente ( $Y_g$ ).

5. EJEMPLO 3

Este ejemplo está destinado a mostrar la influencia de la superficie específica de los soportes de catalizadores sobre los resultados obtenidos. Las condiciones de los ensayos son las mismas que las del ejemplo 1. Se ha añadido en el cuadro 3 a los resultados ya mencionados en el ejemplo 1 y que conciernen a los catalizadores sobre soportes de 70, 120 y 150  $\text{m}^2/\text{g}$  de superficie específica, los resultados concernientes a otro catalizador de igual proporción en cobre (3,5 %) y en potasio (relación K/Cu = 0,6) de modo que solo la superficie específica de los soportes sea variable, estando constituidos estos soportes de sílice y de magnesia, representando la magnesia el 20 % en peso del peso de la relación.

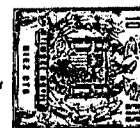
Estos resultados muestran la tendencia al aumento del grado de combustión ( $X_{\text{CO}_2}$ ) cuando la superficie específica del soporte aumenta sin por ello que la actividad de los catalizadores aumente; por consiguiente, habida cuenta del valor de los otros parámetros que definen una fabricación, la superficie específica de los soportes tiene interés de ser mantenida suficientemente baja.

25. EJEMPLO 4

Este ejemplo reúne algunos resultados obtenidos con catalizadores para los cuales la relación K/Cu es variable en las condiciones de ensayo del ejemplo 1; la determinación de esta relación en cada caso particular es,

416795

- 11 -



5. en efecto, importante ya que la actividad de los catalizadores depende de ello bastante considerablemente; estos catalizadores contienen cada uno el 3,5 % en peso de cobre y se obtienen a partir de soportes de sílice y de magnesia de 120 m<sup>2</sup>/g que contienen un 20 % en peso de magnesia.

El cuadro 4 reúne los resultados obtenidos en los cuales se encuentra los del catalizador N<sup>o</sup> 3 del ejemplo 1 (según la línea del presente cuadro).

10. Este cuadro muestra que la actividad de los catalizadores pasa por un máximo neto en función de la relación K/Cu (valores de las relaciones Xg e Yg).

CUADRO I

CATALIZADORES			Xg	Yg	X <sub>NH<sub>3</sub></sub>	X <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	OBSERVACIONES
N <sup>o</sup>	Soporte	%Cu									
1	Sílice magnesia 70 m <sup>2</sup> /g	3,5	34,0	44,0	0,1	0,1	95,0	0,7	1,7	1,5	Débil formación de cloroformo
2	Sílice magnesia 120 m <sup>2</sup> /g	5	32,2	44,0	0,1	0,3	92,8	1,4	1,7	2,2	
3	Sílice magnesia 120 m <sup>2</sup> /g	3,5	35,0	48	0,1	0,2	94,0	1,3	1,7	2,0	
4	Sílice magnesia 150 m <sup>2</sup> /g	3,5	35,0	47,5	0,1	0,3	93,5	1,5	1,6	2,1	
5	Sílice 200 m <sup>2</sup> /g	15	29,6	38,5	0,05	0,5	89,6	0,7	1,6	6,3	débil formación de cloroformo
6	Alumina 150 m <sup>2</sup> /g	7	39,0	53,7	0,05	0,7	88,4	2,9	1,5	4,2	formación bastante importante de cloroformo

416795



CUADRO 2

Relación $R_1$ y $R_2$	T°C	Xg	Yg	$X_{NH_3}$	$X_{CO_2}$	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>
$R_1 = 0,7$	320	18,6	53,5	0,8	0,04	97,0	0,8	0,5	1,4
	340	21,5	61,6	3,3	0,3	95,8	0,8	0,6	1,2
$R_2 = 0,7$	360	21,4	59,8	7,6	0,5	92,1	0,9	0,9	3,2
	380	21,7	60,0	9,6	0,7	87,0	1,0	1,2	6,4
$R_1 = 0,7$	320	14,1	28,6	0	0,04	96,0	1,1	0,8	1,6
	340	24,2	48,9	0,2	0,2	95,5	1,0	1,0	1,5
$R_2 = 1,0$	360	27,5	55,0	0,5	0,3	94,0	1,0	1,6	2,0
	380	27,5	53,3	1,4	0,3	84,2	1,3	2,0	10,7

CUADRO 3

Superficie m <sup>2</sup> /g	Xg	Yg	$X_{NH_3}$	$X_{CO_2}$	S <sub>1</sub>
70	34,0	44,0	0,1	0,1	95,0
120	35,0	48,0	0,1	0,2	94,0
150	35,0	47,5	0,1	0,3	93,5
270	34,0	46,4	0,1	0,8	91,1

CUADRO 4

K/Cu en átomos	Xg	Yg	$X_{NH_3}$	$X_{CO_2}$	S <sub>1</sub>
0,3	31	40	0,1	0,5	92
0,6	35	48	0,1	0,2	94
1,3	32	42	0,1	0,15	95

416795

- 13 -



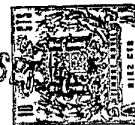
N O T A

- 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 corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Francia, con fecha 11 de julio de 1972, bajo el número 72.25070; 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 DE OXICLORACION CATALITICA DE HIDROCARBUROS; caracterizándose por lo siguiente:
5. 10. 15. 20. 25. 30.
- 1.- Procedimiento de oxiclорación catalítica de hidrocarburos, en el cual el cloro proviene al menos parcialmente del cloruro de amonio, caracterizado porque se pone en contacto, durante tiempos al menos iguales a un segundo, la mezcla gaseosa contentiva de los hidrocarburos, el cloruro de amonio y el oxígeno molecular, a temperaturas comprendidas entre 200 y 380° C, con catalizadores cuyo soporte está compuesto esencialmente de sílice y de magnesia y cuya parte catalíticamente activa está constituida de cloruro de cobre y de un cloruro de metal alcalino.
  - 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la superficie específica de los soportes está comprendida entre 50 y 180 m<sup>2</sup>/g.
  - 3.- Procedimiento según una de las reivindi-

ME

416795

21



caciones 1 y 2, caracterizado porque la proporción de magnesia está comprendida entre 5 y 30 % en peso del soporte.

5. 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque la cantidad de metal alcalino con respecto al cobre, estando expresados los metales en número de átomos, está comprendida entre 0,3 y 1,3.

10. 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el cloruro de metal alcalino es el cloruro de potasio.

15. 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de cobre con respecto al catalizador terminado es de 2 a 7 % en peso.

20. 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque los soportes se obtienen por impregnación de hidrogel de sílice por medio de un compuesto de magnesia que es seguida de una calcinación, siendo el compuesto de magnesio susceptible de dar así la magnesia.

8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1, 2, 3 y 7, caracterizado porque los soportes se obtienen a partir de microbolas de hidrogel de sílice.

25. 9.- Procedimiento de oxiclорación catalítica de hidrocarburos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

30.

*MCE*

Madrid, 21 SET. 1973  
RHONE-PROGIL.

L. GONZÁLEZ ACEROS S. L.  
D.º Firmador L. GONZÁLEZ ACEROS