



PATENTE DE INVENCION

R 2065.

**420122**

~~ME 1001~~

Int. Cl.<sup>2</sup>: C07C//B01J

F. E. 13-9-75

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE CATALIZADORES  
DESTINADOS A LA OXICLORACION NO SELECTIVA DE HIDRO  
CARBUROS.

-----

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

-----

La presente invención se refiere a la oxiclорación catalítica no selectiva de hidrocarburos por medio de gas clor hídrico y de oxígeno molecular.

Se sabe que la oxiclорación catalítica de los hidrocarburos, y particularmente, la de las olefinas de pequeños pe



5. sos moleculares, es un procedimiento corrientemente empleado para obtener hidrocarburos clorados, siendo el 1,2-dicloroetano obtenido a partir del etileno entre ellos el más importante como que es el precursor del cloruro de vinilo, el cual es el origen de numerosos polímeros.

10. Sin embargo, es interesante industrialmente producir en una misma instalación no sólo el 1,2-dicloroetano sino igualmente cantidades importantes de otros hidrocarburos clorados utilizables en particular como disolventes; la operación de oxiclорación que conduce a dichos resultados es entonces denominada no selectiva.

15. La Entidad solicitante ha descrito en la patente francesa No. 1.579.562 sobre "Catalizadores de oxidación del ácido clorhídrico por oxígeno molecular más especialmente destinados a ser empleados en la fabricación de los hidrocarburos clorados" y en la solicitud de patente francesa No. 71.05.677 depositada el 19 de Febrero de 1.971 y sobre "Soportes de catalizadores compuestos de sílice y de magnesia y aplicación de estos soportes a la fabricación de catalizadores de oxiclорación" catalizadores que convienen a las operaciones de oxiclорación no selectiva. Las características esenciales de estos catalizadores residen en la naturaleza de los soportes que están constituidos de sílice, a los que se añaden compuestos de metales de los grupos IIa, IIIa y IVa, siendo el magnesio el más indicado de estos metales; además, algunos de estos sopor-  
20. tes pueden comprender alúmina y la parte catalíticamente activa puede comprender metales de las tierras raras además del co-  
25. bre y metales alcalinos y/o alcalino-térreos.

30. Dichos catalizadores permiten particularmente obtener simultáneamente por oxiclорación del etileno, 1,2-diclore-



- tano y cantidades interesantes industrialmente de hidrocarburos sobreclorados como el tricloroetano y el tetracloroetano; sin embargo puede resultar útil en algunos casos poder aumentar la relación entre la cantidad producida de estos hidrocarburos sobreclorados y la cantidad total producida de hidrocarburos clorados sin que la cantidad de etileno destruída por combustión sobrepase límites económicamente aceptables; se está en efecto obligado, para obtener un aumento de la cantidad producida de hidrocarburos sobreclorados, en aumentar la temperatura de la reacción y/o el tiempo de contacto; sin embargo, industrialmente los tiempos de contacto tienen siempre un valor relativamente elevado del orden de la decena de segundos, lo que hace que para obtener un resultado dado, las temperaturas a utilizar no puedan ser definidas más que en función de estos tiempos de contacto y son siempre inferiores en algunas decenas de grados a las utilizadas en laboratorio.

- Ahora se ha encontrado que los catalizadores más convenientes para obtener estos resultados son los que, además de la parte catalíticamente activa habitualmente utilizada y que se forma de compuestos de cobre y de los metales alcalinos y alcalino-térreos, los cuales durante el funcionamiento están siempre en estado de compuestos clorados, comprenden además compuestos de titanio y de magnesio, siendo el constituyente principal de estos catalizadores la sílice inicialmente en forma de hidrogel; además estos catalizadores pueden contener de forma accesoria alúmina y metales de tierras raras.

- Además, se ha encontrado que estos catalizadores que comprenden titanio, permiten obtener industrialmente una mayor producción de hidrocarburos más sobreclorados, lo que presenta un interés evidente cuando estos cuerpos son particu-



larmente buscados.

En estos nuevos catalizadores, la cantidad de tita  
nio añadida puede variar según los resultados deseados, pero no  
tiene generalmente necesidad de sobrepasar en peso el 4 % de  
5. metal respecto al catalizador terminado, variando la cantidad  
añadida preferida de un modo más preciso de 1 a 3 %.

La cantidad de compuestos de magnesio presente,  
contada en magnesia, puede variar entre amplios límites y pre-  
feriblemente de 5 a 30 % en peso del catalizador terminado.

10. Por último, la cantidad en peso de cobre en el ca-  
talizador terminado puede variar de 2 a 10 % pero preferible-  
mente de 2 a 4 % y la cantidad en peso de metal alcalino y/o  
alcalino-férreo en el catalizador terminado puede variar de  
0,5 a 3 % pero preferiblemente de 1 a 2 %.

15. La preparación de los catalizadores de la invención  
puede realizarse de una gran cantidad de maneras diferentes.  
De modo general, es la más indicada partir de soportes inicia-  
les de hidrogel de sílice que contiene eventualmente alúmina e  
impregnarles en una o varias veces por diferentes soluciones  
20. que aportan los otros diversos constituyentes, pudiendo estar  
estos diversos constituyentes en estados de mezclas en una  
misma solución; por lo demás, las impregnaciones pueden ser se-  
guídas de secados y de calcinaciones, teniendo estas últimas a  
menudo como finalidad modificar las propiedades estructurales  
25. y texturales de los cuerpos tratados; estas modificaciones se  
traducen por una disminución de la superficie específica de  
los soportes iniciales, disminución que es particularmente im-  
portante como consecuencia de una calcinación de soportes de  
hidrogel de sílice impregnados por sales de magnesio; también  
30. de forma preferida se indica, a fin de definir las superficies



- específicas de los catalizadores terminados, comenzar por impregnar soportes de hidrogel de sílice por una solución de una sal de magnesio, calcinar estos soportes después del secado de modo a obtener superficies específicas que pueden estar comprendidas entre 40 y 400 m<sup>2</sup>/g, después impregnar estos soportes modificados, en una o varias etapas, por soluciones que aportan el titanio, el cobre, y los metales alcalinos y/o alcalino-térreos. El titanio es el más fácilmente aportado por soluciones de cloruros y de oxiclорuros, aunque sus otras sales sean empleables, el magnesio por soluciones de diversas clases entre las que el cloruro y el nitrato están particularmente indicadas, aunque otras sales susceptibles de dar la magnesia por calcinación sean empleables; el cobre así como los metales alcalinos y/o alcalino-térreos y al igual que las tierras raras eventuales son aportados preferentemente por soluciones de cloruros; sin embargo de la forma más corriente, en funcionamiento, los constituyentes diferentes que la sílice en los catalizadores de la invención están más bien en forma de óxidos o de compuestos clorados y oxiclорados, y los compuestos metálicos empleados se eligen entonces preferiblemente entre los susceptibles de adquirir este estado durante operaciones de oxiclорación, en el caso en que los cloruros no hayan sido utilizados.
5. modific
10. indi
15. clo
20. oxiclор

- En los ejemplos que siguen, los catalizadores empleados han sido preparados por impregnación por medio de una solución que contiene cobre, potasio y titanio en estado de cloruros, o solamente cobre y potasio a fines comparativos, de soportes previamente modificados por impregnación por medio de nitrato de magnesio, siendo los soportes iniciales microbolas de hidrogel de sílice fabricadas por coagulación de gotitas de sol de sílice en un líquido no miscible en agua; esta impregnación
25. solu
30. impregna



ción es seguida de una calcinación que, según sus condiciones, da soportes modificados de superficie específica más o menos elevadas.

- En estos diversos ejemplos se ha hecho únicamente
5. variar los más interesantes de los parámetros, es decir, la superficie específica de los soportes de sílice modificados por aportación de una sal de magnesio y la proporción en titanio cuya acción es el objeto principal de la invención; la proporción en compuesto de magnesio referida en magnesia de estos
10. catalizadores puede ser bastante variable tal como se ha dicho anteriormente y en todos los ejemplos se ha tomado un valor medio que conviene perfectamente.

- En consecuencia, todos los catalizadores ensayados
15. contiene 20 % en peso de compuesto de magnesio contado en magnesia respecto al catalizador terminado y 3,25 % en peso de cobre en forma de cloruro cúprico respecto al catalizador terminado y potasio en estado de cloruro, siendo la relación contada en átomos K/Cu de 0,6; las dimensiones de los granos de estos catalizadores están escalonadas de 100 a 150  $\mu$  a fin
20. de que puedan ser utilizados en estado fluidizado.

Estos ejemplos conciernen a unos ensayos de laboratorio que permiten definir los catalizadores y a un ensayo piloto en condiciones sensiblemente industriales en las que los tiempos de contacto son siempre mucho más elevados.

25. Los ensayos de laboratorio son todos efectuados en tiempos de contacto constante de un segundo en un pequeño reactor de vidrio duro de 2 cm de diámetro interior en el que se coloca una altura de catalizador a ensayar, medida en reposo, de 7,5 cm. La fluidización del catalizador se obtiene por una
30. corriente gaseosa constituida por una mezcla de etileno, gas



clorhídrico y aire, siendo la relación contada en moléculas  $O_2/C_2H_4$  igual a 0,7 y siendo la relación contada en moléculas  $HCl/C_2H_4$  igual a 2,25.

5. A la salida de los reactores la composición de la corriente gaseosa es determinada por cromatografía y los resultados son apreciados calculando las relaciones siguientes:

- grado de conversión global del etileno  $X_g$ ,
- relación  $\psi$  entre la suma de las cantidades producidas de tricloroetano y tetracloroetano a la suma total de las cantidades producidas de hidrocarburos parafínicos clorados; esta relación informa sobre la aptitud del catalizador a dar una mezcla de hidrocarburos clorados, es decir expresa el grado de no selectividad,
- 10. - selectividad  $S_{CO_2}$  que es la relación de la cantidad de etileno transformada en  $CO_2$  a la cantidad total de etileno que ha reaccionado,
- 15. - relación  $\psi / S_{CO_2}$  que informa sobre la ganancia obtenida sobre la no selectividad cuando se acepta un grado de combustión dado,
- 20. - selectividad  $S_{T4}$  que es la relación de la cantidad de etileno transformada en tetracloroetano respecto a la cantidad total de etileno que ha reaccionado,
- 25. - relación  $ST_4/S_{CO_2}$  que informa sobre la ganancia obtenida en la producción de hidrocarburos más sobreclorados cuando se acepta un grado de combustión dado.

EJEMPLO 1

30. Este ejemplo está destinado a mostrar la influencia



de la añadidura de titanio a los catalizadores sobre la no selectividad y la combustión; los ensayos han sido hechos a las temperaturas de 360°C y 380°C para un catalizador testigo y tres catalizadores de proporciones diferentes en titanio, todos preparados en un soporte de sílice modificada por añadidura de magnesia y de una superficie específica de 110 m<sup>2</sup>/g. Esos resultados están consignados en el cuadro I siguiente, en el que son llevados los valores de  $X_G$ ,  $\psi$ ,  $S_{CO_2}$  y  $\psi/S_{CO_2}$ .

C U A D R O I

10.

% en peso de titanio en el catalizador		$X_G$	$\psi$	$S_{CO_2}$	$\psi/S_{CO_2}$
Testigo	360°C	70	16,8	0,8	21
	380°C	71,5	23	1,2	19
0 %	360°C	70	18,1	0,7	26
	380°C	72	24	0,9	27
1 %	360°C	68	16	0,4	40
	380°C	71	22	0,6	37
2 %	360°C	69	12,5	0,6	21
	380°C	72	18	0,9	20

Estos resultados muestran perfectamente el interés de la añadidura del titanio que permite aumentar la no selecti



vidad si el grado de combustión es mantenido constante por acción sobre los tiempos de contacto y las temperaturas; estos resultados permiten igualmente definir las proporciones de titanio más favorables.

5. EJEMPLO 2

Este ejemplo reúne diferentes resultados obtenidos a diversas temperaturas con catalizadores que contienen 2 % en peso de titanio preparados sobre soportes de diversas superficies específicas, así como con testigos sin titanio.

10. Los resultados son consignados en el cuadro II siguiente, en el que son llevados los valores de  $X_G$ ,  $\psi$ ,  $S_{CO_2}$ ,  $\psi/S_{CO_2}$ , así como los de la selectividad en tetracloroetano  $S_{T4}$  y de la relación  $S_{T4}/S_{CO_2}$ .

C U A D R O   I I

15.

Catalizadores Superficie especifica de los so- portes en m <sup>2</sup> /g	% Ti	Tempe- ratura °C	$X_G$	$\psi$	$S_{CO_2}$	$\psi/S_{CO_2}$	$S_{T4}$	$\frac{S_{T4}}{S_{CO_2}}$
70	Testigo	340	67	8,5	0,3	28	0,8	2,7
		360	70	16,3	0,6	27	2,6	4,3
		380						
	0 %	340	68	9,6	0,2	48	1,3	6,5
		360	71	16,5	0,3	55	3,2	10,6
		380	71	23,5	0,5	47	5,1	10,2
110	Testigo	340						
		360	70	16,8	0,8	21	5	6,2
		380	71,5	23	1,2	19	7,2	6
	0 %							



Catalizadores		Tempe- ratura °C	X <sub>G</sub>	ψ	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	ψ/S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>T4</sub>	$\frac{S_{T4}}{S_{CO_2}}$
Superficie especifica de los so- portes en m <sup>2</sup> /g	% Ti							
	2 %	340						
		360	68	16	0,4	40	4,5	11,2
		380	71	22	0,6	37	7,2	12,0
375	Testigo	340	67	14,6	2,4	6,1	4,7	2,0
		360						
		380						
	0 %	340	70,5	11,0	0,85	11,8	4,0	4,7
		360						
		380						

Se encuentra en este cuadro algunos de los resulta-  
dos que conciernen al catalizador obtenido sobre un soporte de  
110 m<sup>2</sup>/g del ejemplo 1. Estos diferentes resultados muestran

5. perfectamente la acción favorable del titanio sobre la combus-  
tión que puede ser mantenida constante a pesar de un aumento  
de ψ y sobre el aumento de producción relativo del hidrocar-  
buro clorado superior.

EJEMPLO 3

10. Este ejemplo concierne a los ensayos pilotos compa-  
rativos efectuados en un reactor de 600 mm de diámetro en el  
que la altura de lecho de catalizador en estado de reposo es  
de 10 m; las proporciones de la mezcla gaseosa constituida de  
etileno, se oxígeno y de gas clorhídrico son definidas por las  
15. relaciones:  $HCl/C_2H_4 = 2,6$  y  $O_2/C_2H_4 = 0,8$ . La presión uti-  
lizada es de 7 bares y el tiempo de contacto es de 20 segundos;



5. en estas condiciones el grado de conversión global del etileno  $X_G$  es siempre sensiblemente del 100%. Los dos catalizadores ensayados son los del ejemplo 1 fabricados sobre soportes de  $110 \text{ m}^2/\text{g}$  de superficie específica constituidos de sílice y de magnesia y que contienen o no 2 % de titanio.

En el cuadro III siguiente, son reunidos los resultados obtenidos para  $\psi$ ,  $S_{CO_2}$ ,  $S_{T4}$ ,  $\psi/S_{CO_2}$  así como para  $S_{T3}$  que es la selectividad en tricloretoano. Las dos temperaturas utilizadas son de  $320^\circ\text{C}$  y  $340^\circ\text{C}$ .

10.

C U A D R O III

Catalizador	Temperatura $^\circ\text{C}$	$\psi$	$S_{CO_2}$	$S_{T3}$	$S_{T4}$	$\psi/S_{CO_2}$
Testigo	320	12,5	1,8	11	1,3	7
	340	25	3,8	16	4,0	7,5
2 % de titanio	320	18,5	1,5	13	3,0	12,5
	340	40	2,5	28	8,0	16

15. Estos ensayos muestran perfectamente que el catalizador al titanio permite aumentar la no selectividad de combustión constante así como la cantidad relativa de hidrocarburos más sobreclorados.

20. Quede bien entendido que estos diversos ejemplos no sabrían limitar la invención a los catalizadores utilizados y a las operaciones descritas; tal es así que, por ejemplo, forman igualmente parte de la invención los catalizadores obtenidos por otras formas de preparación en las que la aportación



- de titanio sea hecha al mismo tiempo que la aportación de magnesio a los soportes originales de hidrogel de sílice, así como los catalizadores de formas y dimensiones de granos diferentes tales como los, por ejemplo, utilizables en lecho fijo; además
5. estos mismos catalizadores al titanio pueden ser utilizados con composiciones gaseosas que contienen cloro así como diluyentes y gases inertes como el caso se presenta de un modo frecuente industrialmente.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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
15. corresponde a una solicitud de Patente presentada en Francia, con el No. 72.38553 de fecha 31 de Octubre de 1.972, 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
20. de Invención, por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE CATALIZADORES DESTINADOS A LA OXICLORACION NO SELECTIVA DE HIDROCARBUROS"; caracterizándose por lo siguiente:
1. Procedimiento para la producción de catalizadores
25. destinados a la oxiclación no selectiva de hidrocarburos, a fin de obtener hidrocarburos sobreclorados a temperaturas a lo sumo iguales a 380°C y preferiblemente a lo sumo iguales a 340°C, caracterizado porque se impregnan microbolas de hidrogel de sílice por una solución de un compuesto de magnesio; se
30. calcinan las microbolas impregnadas a fin de que sus superfi-



cies específicas estén comprendidas entre 40 y 400 m<sup>2</sup>/g, y se impregnan las microbolas calcinadas por una solución que aporta titanio, cobre y un metal alcalino o alcalino-térreo y particularmente potasio.

- 5.                   2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de magnesio se elige entre el cloruro, el nitrato y los compuestos susceptibles de ser descompuestos en magnesia por calcinación.
- 10.                   3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el titanio se aporta por los cloruros y oxiclорuros de titanio.
- 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de magnesio, expresada en magnesia, varía de 5 a 30% en peso.
- 15.                   5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de titanio expresada en metal puede alcanzar 4 % en peso y varía preferiblemente de 1 a 3 %.
- 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las proporciones de cobre y de metal alcalino y/o alcalino-térreo, varían respectivamente de 2 a 10 % en peso y de 0,5 a 3 % en peso, y preferiblemente de 2 a 4 % en peso y de 1 a 2 % en peso.
- 20.                   7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se impregnan microbolas de hidrogel de sílice que, adicionalmente, contienen alúmina, y las microbolas calcinadas se impregnan con una solución que aporta adicionalmente metales de tierras raras.
- 25.                   8. Procedimiento para la producción de catalizadores destinados a la oxiclорación no selectiva de hidrocarburos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memo-
- 30.

420 122



ria.

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

Madrid, 20. 6. 1973

RHONE-PROGIL

1.º Presidente del Comité de Redacción  
de la Memoria de la Comisión de Redacción