

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE MD 25750.



007B / 1005

422410

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OXIHALOGENACION CATALITICA DE UNA
ALIMENTACION HIDROCARBONADA O HIDROCARBONADA HALOGENADA

=====

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank,
Londres, S.W.1., Inglaterra.

=====

Esta invención se relaciona con un procedimiento de oxihalogenación catalítica y con catalizadores para dicho proceso.

Ya es conocido el empleo de compuestos de cobre como catalizadores en las reacciones de oxihalogenación y

5.

422410



también se sabe que pueden utilizarse los compuestos de cobre en mezcla con otros compuestos o soportados sobre un material soporte, por ejemplo alúmina, para mejorar su eficacia catalítica.

5. Se ha descubierto ahora que pueden obtenerse resultados mejorados en los procesos de oxihalogenación mediante el empleo, como catalizador, de un material que contiene los óxidos de magnesio, aluminio y cobre.

10. Por lo tanto, según la presente invención, se proporciona un procedimiento para la oxihalogenación catalítica de una alimentación de hidrocarburo o hidrocarburo halogenado, que comprende llevar a cabo dicha reacción de oxihalogenación en presencia de un catalizador que consiste en una mezcla íntima de los óxidos de magnesio, aluminio y cobre.
- 15.

20. La alimentación empleada puede ser de naturaleza saturada o insaturada y puede comprender, por ejemplo, un hidrocarburo de 1 a 4 átomos de carbono o un derivado halogenado del mismo (por ejemplo, un derivado fluorado o cloro-fluorado, pero especialmente un derivado clorado). Si se desea, la alimentación puede comprender mezclas de dos o más de tales compuestos. Ejemplos de alimentaciones que pueden emplearse convenientemente incluyen: etileno, etano, propano, propileno, butano, cloroetano (monocloro o policloro), cloroetileno y mezclas de los mismos. Si se desea, pueden usarse mezclas comercialmente disponibles, por ejemplo, mezclas de etano/etileno y los hidrocarburos clorados mezclados disponibles para otros procedimientos.
- 25.

30. Los catalizadores útiles en el presente procedimiento tienen características que los hacen eminentemente



adecuados para usarse en reacciones de oxiclорación, estando basada su preparación en parte en técnicas de precipitación y/o calcinación.

5. El componente de óxido de cobre deberá ponerse en íntimo contacto y mezcla con los otros componentes de tipo óxido. Esto debe efectuarse formando el óxido de cobre a partir de un precursor en presencia de los otros dos óxidos. Un precursor muy conveniente, para cada uno de los tres metales, es el hidróxido (óxido hidratado) ya que
10. éste se convierte fácilmente, por tratamiento térmico, en el correspondiente óxido metálico. Si se desea, pueden emplearse sin embargo otros precursores, por ejemplo, sales térmicamente descomponibles y en especial uno o más nitratos.
15. La mezcla íntima deseada de los óxidos metálicos puede obtenerse calentando los hidróxidos mixtos de los tres metales, y los hidróxidos pueden prepararse individualmente y mezclarse entonces en las proporciones deseadas o pueden prepararse por coprecipitación. Dicha coprecipitación
20. puede realizarse sustancialmente de forma simultánea por precipitación a partir de una solución que contiene una mezcla de los tres metales (cobre, magnesio y aluminio), pero con preferencia se realiza de forma secuencial. Cuando se emplea una precipitación secuencial es preferible
25. que el componente de cobre se incorpore el último. Si se desea, dos de los metales pueden obtenerse como una mezcla de sus óxidos por descomposición de sus precursores mixtos (por ejemplo calentando sus hidróxidos coprecipitados) y esta mezcla de los dos óxidos puede tratarse entonces al
30. objeto de incorporar íntimamente el tercer óxido metálico,



por ejemplo, por impregnación con el precursor o precipitación del precursor sobre la misma, seguido por un tratamiento térmico que completa la conversión a la mezcla deseada de los tres óxidos.

5. En especial, se prefiere producir el catalizador por tratamiento de un óxido de magnesio/óxido de aluminio mezclado con una sal soluble de cobre y calentando entonces la mezcla resultante para convertir el compuesto de cobre a óxido.
10. El óxido de magnesio/óxido de aluminio mixto puede prepararse de distintas formas, de las cuales son ejemplos las siguientes:
 1. Se prepara una solución (convenientemente acuosa) de sales de magnesio y aluminio y los metales se coprecipitan a partir de la misma en forma de sus óxidos hidratados. La precipitación puede realizarse a temperatura ambiente (unos 20°C) y a un pH superior a 8 (por ejemplo, 9,3). El precipitado se recoge, se seca y se calcina.
 2. Se hidroliza una solución de alcóxidos de magnesio y de aluminio (por ejemplo los etóxidos) por tratamiento con agua. Esto puede efectuarse en una solución etanólica fría, por adición de una mezcla de etanol/agua. La mezcla puede diluirse, según sea necesario, con agua y los hidróxidos mezclados se recogen por filtración, se secan y se calcinan.
 3. Se mezcla una solución de una sal de magnesio con una solución de un aluminato de metal alcalino (por ejemplo, aluminato sódico) y el precipitado resultante se recoge por filtración, se lava, se seca y se calcina. Las soluciones son convenientemente acuosas y el pH de las mezclas se-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

422410

- 5 -



paradas y/o su mezcla puede ajustarse según sea necesario (por ejemplo, por adición de ácido o base) para conseguir una coprecipitación prácticamente completa.

4. Se obtiene una mezcla de precursores solubles (por ejemplo, nitratos de magnesio y aluminio) secando una solución mixta (por ejemplo, por técnicas de secado por congelación o por aspersión) y calcinando la mezcla para formar los óxidos.
- 5.
5. Se mezcla alúmina de un tamaño de partícula conveniente (por ejemplo, alúmina microesférica de características fluidificables deseadas) con una solución de una sal de magnesio termicamente descomponible (por ejemplo, nitrato de magnesio) y la mezcla se seca y calcina.
- 10.

- La mezcla de óxidos de magnesio y aluminio puede
15. contener un exceso de uno u otro. Por ejemplo, se pueden emplear óxidos mezclados en donde la proporción de óxido de magnesio (MgO) es del orden de 0,25 a 2 moles por mol de óxido de aluminio (Al_2O_3). Generalmente, se ha encontrado que el área superficial del óxido mixto disminuye a medida
20. que incrementa la proporción de óxido de magnesio. En especial es conveniente una mezcla íntima que contiene los dos óxidos en la proporción de 0,9 a 1,1 moles de óxido de magnesio por mol de óxido de aluminio (Al_2O_3); si se desea, esta relación puede describirse alternativamente
25. como una relación atómica de 0,9 a 1,1 proporciones atómicas de magnesio por dos proporciones atómicas de aluminio.

- Para la incorporación del componente de cobre, el óxido de magnesio/óxido de aluminio mezclado puede convertirse en primer lugar, y de forma más conveniente, a una
30. lechada o suspensión acuosa y mezclarse entonces ésta con



una solución acuosa de una sal de cobre (convenientemente una sal cúprica). El cobre puede precipitarse sobre el óxido mixto por adición de una base, pero normalmente la precipitación se presenta fácilmente estando parte del

5. magnesio en solución para desplazar de la misma al cobre. El sólido resultante puede recogerse entonces por filtración, lavarse, secarse y calcinarse.

El agente de precipitación para los metales puede ser una base, por ejemplo, un hidróxido o carbonato de metal alcalino, convenientemente en solución acuosa.

10. Cuando se utiliza un compuesto de metal alcalino como precipitante, se prefiere normalmente lavar el precipitado de forma completa para separar los iones de metales alcalinos antes de secar y calcinar. Es preferible emplear como precipitante una sal que sea volátil o que forme compuestos fácilmente perdibles en la calcinación, por ejemplo, amoniac o soluciones acuosas del mismo (hidróxido de amonio), ya que éste reduce la necesidad de un lavado completo.

15.

En el tratamiento de calcinación para producir los óxidos mixtos de magnesio y aluminio, las temperaturas no deberán exceder preferiblemente los 700°C ni ser inferiores a 300°C. Por debajo de 300°C no se forma espinela. A medida que la temperatura se incrementa desde 300 a 700°C se forma un porcentaje incrementado de espinela. La temperatura de calcinación no deberá exceder de 700°C ya que a esta temperatura y por encima de la misma, se forma un elevado porcentaje de espinela y esto no es particularmente útil en el proceso de oxiclорación de la presente invención. Las mezclas de óxido de aluminio y óxido de magnesio que tienen un grado de estructura espinela no superior a

20.

25.

30.

422410

18 ENE



- 40 %, son las preferidas en el presente proceso, más que aquellas que tienen un grado superior de estructura espinela. El grado de espinela preferido no es superior al 25 %. Dichos materiales pueden obtenerse cuando se utiliza una temperatura de calcinación en la gama preferida de 350 a 600°C.
5. Se pueden emplear temperaturas similares para calentar los óxidos mezclados de magnesio, aluminio y cobre y aplicarse preferencias similares.
10. Cuando el catalizador se prepara a partir de una mezcla de óxido de magnesio/óxido de aluminio que ya tienen una estructura espinela, bien parcial o bien completamente, se cree que el tratamiento de esta mezcla con una sal de cobre hace que los iones cobre se introduzcan en la estructura de red de la espinela y se ponga en solución la cantidad equivalente de magnesio. Independientemente de que esto sea cierto o no, el componente de cobre aparece como muy fuertemente retenido; esto se demuestra por el hecho de que, cuando el catalizador que contiene cobre se lava con agua y ácido clorhídrico diluido, las sales solubles de cobre no se forman fácilmente o no se encuentran en los lavados.
15. Cuando los óxidos mixtos que contiene el componente de cobre se calcinan a las temperaturas deseadas en la preparación de la mezcla de óxido de magnesio/óxido de aluminio, permanece dicha estructura espinela como ya existía en la mezcla binaria de óxidos y puede presentarse cierta migración del cobre al interior de la estructura espinela. Si la mezcla catalítica que contiene cobre se calienta a temperaturas superiores, puede presentarse sin em-
- 20.
- 25.
- 30.



bargo algún incremento en el contenido en espinela. El calentamiento de la mezcla de óxidos en una forma que contenga poca o ninguna estructura espinela, producirá cierto grado de formación de espinela en función del tiempo y temperatura empleados.

5.

Similarmente, el área superficial (medida por la técnica standard de absorción de nitrógeno) de los óxidos mixtos es casi idéntica, independientemente de si contienen solo óxidos de magnesio y aluminio o solamente contienen cobre, cuando se calcinan a una temperatura dada.

10.

Para los fines de la presente invención, todas las mediciones del porcentaje de espinela en los catalizadores de la presente Memoria, se determinan por el método de difracción con rayos X descrito a continuación. Los valores anotados son todos ellos relativos a este método y no se intenta que sean absolutos.

15.

Una muestra del material a ensayar se moltura para que pase por un tamiz de malla 300 (Normas Británicas). Se mezclan totalmente 10 partes en peso de la muestra molida con 1 parte en peso de polvo de silicio cristalino puro que también ha sido molturado para pasar a través de un tamiz del mismo tamaño. Una porción de esta muestra se monta en el portamuestras rotativo de un difractómetro de rayos X Philips PW1050. El modelo de difracción de rayos X de la muestra se obtiene utilizando un tubo de incidencia de rayos X, de cobre, y un detector con contador proporcional acoplado con un filtro de níquel de 0,02 mm de espesor.

25.

El pico 111 de silicio se mide observando la escala 27,24°2θ a 29,24°2θ y el pico 220 de espinela se mide observando la escala 29,24°2θ a 33,24°2θ. En cada caso, el

30.



área neta de pico se obtiene restando el fondo obtenido trazando una línea recta entre los dos mínimos sobre su lado del pico dentro de la gama angular respectiva, del área integrada entre estos mínimos.

5. La relación del área neta del pico de espinela al área neta del pico de silicio se obtiene como sigue:

$$\text{Relación (muestra)} = \frac{\text{Área neta de pico del pico 220 de espinela de la muestra}}{\text{Área neta de pico del pico 111 de silicio.}}$$

10. Se efectúa entonces una medición similar utilizando una muestra standard de espinela en lugar del material a ensayar, obteniéndose como sigue una segunda relación para el standard:

$$\text{Relación (standard)} = \frac{\text{Área neta de pico del pico 220 de espinela del standard}}{\text{Área neta de pico del pico 111 de silicio}}$$

15. A partir de estas dos relaciones, el porcentaje de espinela en el material a ensayar se obtiene utilizando la siguiente relación:

$$\% \text{ de espinela en la muestra} = \frac{\text{Relación (muestra)}}{\text{Relación (standard)}} \times 100 \%$$

20. La espinela standard de fórmula química MgAl_2O_4 , para su comparación con el material a ensayar, se prepara del siguiente modo. Se mezcla una solución acuosa que contiene nitrato de magnesio y nitrato de aluminio en una relación molar de 1:2 a una concentración molar total de 0,75 aproximadamente, con una solución amoniacal a una concentración de aproximadamente 2 molar, haciéndolas descender a ambas al interior de un recipiente de reacción de modo tal que



el pH de la mezcla de sulfato se mantenga en 9,5 aproximadamente. La mezcla se calienta a 70°C durante 2 horas. El precipitado producido se separa por filtración, se seca a 100°C, se calcina a 1000°C durante 6 horas y por último

5. se calcina a 1200°C durante 24 horas más. El material preparado según este método poseía una relación de difracción de área de pico, reacción (standard) como antes se ha definido, de 130.

A medida que se incrementa el contenido en óxido de magnesio del presente catalizador, a un contenido constante de cobre, se reduce la combustión de etileno a óxidos de carbono. Igualmente, el efecto de incrementar el contenido en óxido de magnesio se traduce en un incremento de la temperatura a la cual se lleva al máximo la conversión

10. de cloruro de hidrógeno y el efecto es superior cuanto más elevado sea el contenido en óxido de cobre. Un contenido en óxido de magnesio incrementado conduce, en la oxiclora-

15. ción de etileno, a un incremento en selectividad a 1,2-dicloroetano.

En el presente catalizador, la proporción de cobre puede ser tal que se obtenga de 1 a 50, por ejemplo de 4 a 30 proporciones atómicas de cobre por 100 proporciones atómicas de magnesio. Sorprendentemente, se ha encontrado que las pequeñas proporciones de cobre en los presentes catalizadores son muy eficaces en las reacciones de oxiclora-

20. ción. Estos resultados beneficiosos pueden obtenerse cuando hay de 3 a 15 proporciones atómicas de cobre por cada 100 proporciones atómicas de magnesio. Esto último asciende a solamente 1,25-6,4 % en peso de cobre en un catalizador en el cual exista practicamente una proporción

25.

30.

4224 10



atómica de magnesio por dos proporciones atómicas de aluminio.

- Variando el contenido en cobre del catalizador, para un contenido constante de óxido de magnesio, puede alterarse la temperatura a la cual es óptima la conversión de cloruro de hidrógeno. No existe pérdida sustancial en la conversión de cloruro de hidrógeno empleando bajos contenidos de cobre, ya que ésto se compensa por la temperatura óptima de operación más elevada.
- 5.
10. En la reacción de oxiclорación existe una ligera absorción de ión cloruro por el catalizador, sin embargo el presente catalizador permanece esencialmente como una mezcla íntima de óxidos de cobre, magnesio y aluminio. Los catalizadores son de una estructura pobremente cristalina
15. y contienen ciertas cristalitas de pequeño tamaño, normalmente del orden de 10 a 1000 Å. Generalmente, el área superficial de los catalizadores es del orden de 80 a 150 m²/g, poseen un volúmen de poro (medido por técnicas de absorción de nitrógeno, pignométricas con helio/argon y porosimétricas con mercurio) de 0,3 a 0,6, y son eminentemente adecuados para las reacciones de oxiclорación en un lecho fluidificado.
- 20.
25. El proceso de oxihalogenación puede realizarse bajo las condiciones normalmente empleadas en dichos procesos, si bien puede utilizarse en el presente procedimiento condiciones de temperaturas más elevadas que las convencionales. El presente procedimiento puede efectuarse por ejemplo para la oxiclорación de etileno, a temperaturas de 200 a 350°C y a cualquier presión conveniente. El halógeno
30. puede ser en especial el cloro si bien puede ser otro, por



ejemplo bromo. La fuente de cloro puede ser cloruro de hidrógeno o cloro. El oxígeno necesario para la reacción de oxihalogenación puede proporcionarse en cualquier forma conveniente o convencional, por ejemplo como oxígeno mismo o como un gas que contiene oxígeno, por ejemplo aire.

5.

Los presentes catalizadores se pueden usar a temperaturas altas, pueden proporcionar elevados rendimientos en espacio-tiempo, buenas conversiones en cloro, altas selectividades a 1,2-dicloroetano, existe poca pérdida de cobre por volatilización, existe una baja conversión del reactante orgánico, no son propensos a su aglutinación y son de una buena estabilidad química.

10.

La invención se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos, en los cuales las partes y porcentajes son en peso a menos que se diga lo contrario.

15.

EJEMPLO 1

Se prepara una mezcla íntima de los hidróxidos de magnesio y aluminio mediante coprecipitación con amoníaco a temperatura ambiente, pH 9,5, a partir de una solución acuosa de nitratos de magnesio y aluminio en la relación molar 1:2. El precipitado se filtra, se lava, se seca a 120°C y se calcina durante 48 horas a las temperaturas descritas más adelante. Los óxidos mezclados se colocan en un recipiente que contiene 30 partes de agua y 30 partes de ácido nítrico acuoso N/10 y la mezcla se agita vigorosamente. Se añade lentamente a la mezcla 7 partes de una solución acuosa que contiene 0,17 partes de nitrato cúprico trihidratado, agitándose entonces a temperatura ambiente durante 4 horas. El sólido azul pálido resultante se recoge entonces por filtración y se lava con agua. El análisis

20.

25.

30.

422410

- 13 -



- del filtrado acuoso demuestra que contiene una cantidad negligible de cobre y aluminio pero aproximadamente 4 % de la cantidad original de magnesio estaba presente en el mismo. El precipitado se seca a 120°C durante 4 horas y se calcina entonces en aire a las temperaturas descritas más adelante, durante 6 horas. El análisis del catalizador, demuestra que éste contiene 4,16 átomos-gramo de cobre por 100 átomos-gramo de magnesio y aproximadamente 1 átomo-gramo de magnesio por 2 átomos-gramo de aluminio.
- 5.
10. De este modo, se preparan catalizadores que contienen distintos porcentajes de espinela puesto que se obtienen por calcinación a temperaturas diferentes.
- Muestras (0,2 g) de los catalizadores de malla 60 a 100 (Normas Británicas) se colocan, como un lecho fijo, en un tubo de cuarzo que está rodeado por un horno de bloque. Los catalizadores se purgan por tratamiento durante la noche a 300°C con una corriente de nitrógeno. A través del tubo de reacción, se pasa, a 300°C, una corriente consistente en $C_2H_4/O_2/HCl/N_2$ en la relación en volúmen de
- 15.
20. 1:1:2:6, con un tiempo de contacto de 0,5 a 0,75 segundos. Los gases de entrada y salida se analizan cromatográficamente. Las condiciones de los experimentos y los resultados obtenidos se indican en la Tabla I. En este y en los siguientes ejemplos, EDC significa 1,2-dicloroetano, VC significa cloruro de vinilo, EC significa cloruro de etilo. El área superficial de los catalizadores que contienen cobre de los experimentos 1, 2 y 3 son (metros cuadrados/gramo) de 145, 95 y 40 respectivamente.
- 25.



Tabla 1

Expe- ri- men- to No.	Temp. de calcina- ción de óxidos de Mg y Al (°C)	Temp. de calcina- ción del cataliza- dor con- teniendo óxidos de Mg/Al/Cu	Conteni- do en espine- la como antes se ha indica- do, %	Selectividad de formación de producto % v/v			
				EDC	VC	Otros hi- drocar- buros clorados C ₂ -C ₁	CO+CO ₂
1	400	400	5	94,9	0,6	1,6	2,9
2	600	600	18	97,0	0,5	2,5	-
3	600	1050	70	83,9	0,6	15,5	-

Fué evidente que a la temperatura de calcinación de 400 a 600°C, la selectividad para la formación del EDC es elevada pero a temperaturas de calcinación superiores a 600°C la pureza del producto EDC disminuyó notablemente.

5.

EJEMPLO 2

De forma similar a la descrita en el ejemplo 1, se preparan catalizadores de distintos contenidos en cobre pero de aproximadamente el mismo contenido en espinela (un 18 %), y se ensayan en la oxiclорación de etileno.

10.

Las condiciones bajo las cuales se utilizan así como los resultados obtenidos se muestran en la Tabla II.

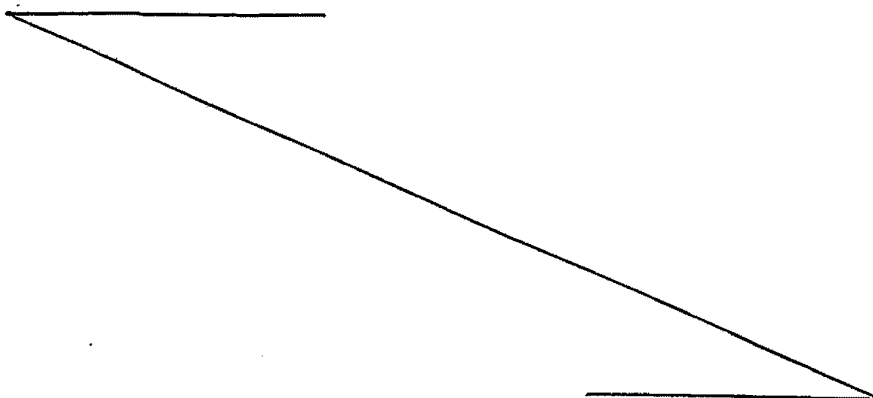




Tabla II

Catalizador (proporciones molares)	Temp. de calcina- ción, °C de MgO. Al ₂ O ₃	Temp. de calcina- ción, °C del cata- lizador contenien- do cobre	Temp. de reacción, °C	Selectividad de formación de producto				
				EDC	VC	EC	Otros hi- drocar- buros clorados	CO+CO ₂
0,02 CuO, 0,98 MgO, 1,00 Al ₂ O ₃ (0,9% Cu)	600	600	350	86	4,6	5,9	0,7	2,8
0,04 CuO, 0,96 MgO, 1,00 Al ₂ O ₃ (1,8% Cu)	600	600	300	97	0,5	2,5	-	-
			350	93,1	1,4	0,6	2,9	2,0
0,20 CuO, 0,85 MgO, 1,00 Al ₂ O ₃ (8,4% Cu)	600	400	250	97,3	0,4	0,5	0,1	1,7
			300	91,7	1,0	0,2	0,6	6,5

Comparación

Con fines comparativos, se realizan experimentos bajo condiciones similares a las del ejemplo 2 pero con catalizadores convencionales consistentes en (a) cloruro cúprico soportado en alúmina (6,5 % de Cu), (b) un catalizador consistente en óxidos de cobre y aluminio (composición aproximada 0,1 CuO, 1,0 Al₂O₃) preparados por coprecipitación a partir de sus sales seguido por lavado repetido del precipitado con agua, secado y calcinado a 400°C; este catalizador contenía 5,8 % de Cu, (c) una mezcla de óxido de magnesio y aluminio (proporciones molares MgO.Al₂O₃) por precipitación de sus sales y calcinación.



Los resultados se muestran en la Tabla III.

Tabla III

Catalizador	Temp. de calcinación, °C.	Temp. de reacción, °C.	Selectividad de producto				
			EDC	VC	EC	Otros hidrocarburos C ₂ -C ₄	CO+CO ₂
(a)	300	300	96,7	0,1	0,2	2,2	0,8
		350	82,2	0,5	-	11,3	6,0
(b)	400	300	87,1	0,4	2,4	2,8	7,3
		350	43,2	9,7	0,1	20,9	26,1
(c)	600	300	-	-	100	-	-
		350	-	-	100	-	-

Fué evidente que:

5. (i) Los catalizadores que contenían una cantidad tan pequeña como 0,9 % de Cu (0,02 CuO, 0,98 MgO, 1,00 Al₂O₃) tienen una selectividad similar para la formación de EDC a 350°C como el catalizador convencional que contiene 6,5 % de Cu (como cloruro cúprico) sobre alúmina;
10. (ii) que con los catalizadores que contienen MgO existió significativamente menos combustión de etileno;
- (iii) que el óxido mixto MgO.Al₂O₃ no actuó como catalizador de oxiclорación.

EJEMPLO 3

15. De forma similar a la descrita en el ejemplo 1, y a partir de los precursores adecuados, se preparan catalizadores que tienen el mismo número de átomos de cobre pero que poseen distintas relaciones atómicas de magnesio a cobre. Los catalizadores tienen un tamaño de partícula de malla 100 a 350 (Normas Británicas) y se utilizan en un lecho fluidificado.
20. La reacción en volumen de C₂H₄:HCl:aire fué de 1:1,9:3



y la velocidad espacial por hora del gas fué de 400 h^{-1} . Las condiciones de los experimentos así como los resultados obtenidos se indican en la Tabla IV. La temperatura óptima significa la temperatura a la cual las conversiones de HCl se encuentran en un máximo y las conversiones de HCl para los experimentos 1, 2 y 3 fueron respectivamente de 86 %, 90 % y 81 %. Las áreas superficiales de los precursores de los experimentos 1, 2 y 3 (m^2/g) fueron de 118, 96 y 84 respectivamente; los volúmenes de poro (m^2/g) fueron de 0,33, 0,38 y 0,38 respectivamente; sus densidades exactas (g/cc) fueron de 3,21 aproximadamente y sus densidades aparentes (g/cc) fueron de 1,6, 1,4 y 1,5 respectivamente.

Las condiciones de los experimentos así como los resultados obtenidos se muestran en la Tabla IV.

Tabla IV

Exp. No.	Catalizador (fórmula empírica)	Temperatura de calcinación del catalizador, °C.	Precursor del catalizador	Temp. de calcinación del precursor, °C.	% de espina como antes se ha definido	Temp. óptima, °C.	% C_2H_4 quemado a la temperatura óptima	pureza de EDC % p/p
1	CuO 0,08 MgO 0,42 Al ₂ O ₃ 1,00	400	MgO 0,5 Al ₂ O ₃ 1,0	600	13	248	7,05	96,7
2	CuO 0,08 MgO 1,92 Al ₂ O ₃ 1,00	400	MgO 1,0 Al ₂ O ₃ 1,0	600	13	251	1,74	98,7
3	CuO 0,08 MgO 1,92 Al ₂ O ₃ 1,00	400	MgO 2,0 Al ₂ O ₃ 1,0	600	11	257	1,30	98,9



Se llevó a cabo un número de experimentos con catalizadores preparados de forma análoga que tenían cada uno de ellos 10 % en peso de cobre pero distintas relaciones atómicas de magnesio a cobre. Las condiciones de los experimentos y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla V. Las conversiones de HCl para los experimentos 4, 5, 6, fueron de 97 %, 99 % y 97 %. La pureza del EDC fué $\gg 99$ %. Las áreas superficiales de los precursores de los experimentos 4, 5 y 6 (en m^2/g) fueron de 118, 107 y 84 respectivamente; el volúmen de poro (en cc/g) fué de 0,30, 0,41 y 0,38 respectivamente; sus densidades verdaderas fueron (g/cc) de 3,1, 3,3 y 3,3 aproximadamente y sus densidades aparentes fueron de 1,6, 1,4 y 1,5 respectivamente.

15. Tabla V

Exp. No.	Catalizador	Temperatura de calcinación del catalizador, $^{\circ}C$	Precursor del catalizador	Temp. de calcinación del precursor, $^{\circ}C$.	% de espina como antes se ha definido	Temp. óptima, $^{\circ}C$.	% C_2H_4 quemado a la temperatura óptima	% C_2H_4 quemado a $225^{\circ}C$
4	0,25 CuO 0,38 MgO 1,00 Al_2O_3	400	$MgO \cdot 2Al_2O_3$	400	13	225	5,13	5,1
5	0,25 CuO 0,82 MgO 1,00 Al_2O_3	400	$MgO \cdot Al_2O_3$	600	13	238	2,86	0,8
6	0,33 CuO 1,67 MgO 1,00 Al_2O_3	400	2 $MgO \cdot Al_2O_3$	600	11	260	4,56	0,2



Comparación

Con fines comparativos, se llevó a cabo el experimento 7 con un catalizador convencional consistente en CuCl_2 soportado sobre alúmina y conteniendo 10 % en peso de Cu.

5. La conversión de HCl fué del 98 %. Los resultados se muestran en la Tabla VI.

Tabla VI

Exp. No.	Catalizador	Precursor	Temp. óptima °C.	% C_2H_4 quemado a la temp. óptima	% C_2H_4 quemado a 225°C
7	Convencional	Al_2O_3	215	5,4	6,5

10. Con los catalizadores que contienen cobre, magnesio y aluminio no existió pérdida por volatilización ni se produjeron problemas de aglutinamiento durante su uso. Fué evidente que el incremento del contenido en magnesio disminuyó la conducción y elevó la temperatura a la cual la conversión de HCl era máxima. La pureza del EDC fué superior a las temperaturas más elevadas. Un catalizador particularmente eficaz consistía en uno que poseía una proporción atómica de uno de magnesio a dos de aluminio.
- 15.

EJEMPLO 4

20. Se prepararon del siguiente modo catalizadores para emplearse en el proceso de la invención, conteniendo todos ellos un elevado porcentaje en peso de Cu:
1. Este catalizador se preparó por coprecipitación a temperatura ambiente (unos 20°C) a partir de los nitratos de magnesio y aluminio por hidróxido amónico, secado y calcinado a



600°C seguido por tratamiento con una solución de nitrato de cobre y calcinado a 600°C, como se describe en el ejemplo 1. El catalizador contenía 10 % Cu, 12,4 % Mg, 33,3 % Al (correspondiente a CuO 0,25, MgO 0,82, Al₂O₃ 1,00).

5. 2. Este catalizador se preparó impregnando alúmina con una solución acuosa de nitrato de magnesio, secando y calcinando a 600°C para dar un material de composición MgO.2Al₂O₃. Este último se trató entonces con una solución acuosa de nitrato de cobre, se filtró, se secó y se calcinó a 600°C. El catalizador contenía 9,3 % Cu, 5,2 % Mg, 35,8 % Al (correspondiente a CuO 0,22, MgO 0,32, Al₂O₃ 1,00).
10. 3. Este catalizador se preparó impregnando alúmina con una solución acuosa que contenía nitratos de magnesio y aluminio, secando y calcinando a 600°C para dar un material de composición MgO 0,6, Al₂O₃ 1,00. Este último se trató entonces con una solución acuosa de nitrato de cobre, se secó y calcinó a 400°C. El catalizador contenía 11,6 % Cu, 6,8 % Mg, 35,5 % Al (correspondiente a CuO 0,28, MgO 0,43, Al₂O₃ 1,00).
- 15.

20. El catalizador fué utilizado en la oxiclорación de etileno en un lecho fluidificado con una alimentación de C₂H₄/HCl/O₂ en la relación 1:1,9:3 y una velocidad espacial por hora del gas de 400 hr⁻¹. Las condiciones del experimento y los resultados obtenidos se ilustran en la siguiente Tabla VII.

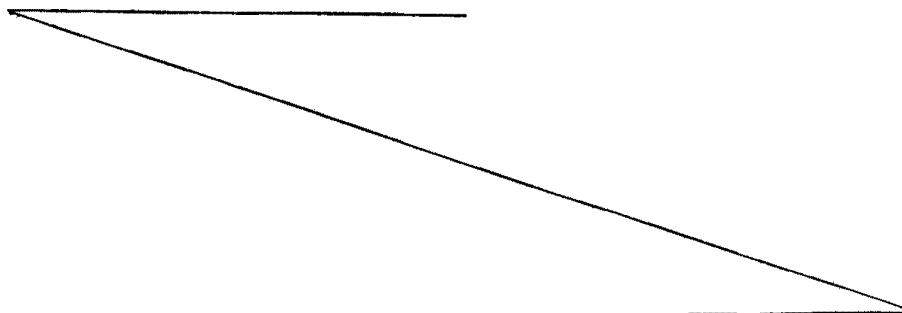




Tabla VII

Preparación del catalizador	Temp. óptima para la conversión de HCl, °C	% C ₂ H ₄ quemado	% conversión de HCl	Pureza de EDC % p/p
1	238	2,86	98,8	99,0
2	241	2,46	95,9	99,0
3	238	5,07	99,7	99,3

Comparación

- Con fines comparativos, se llevó a cabo el experimento 4 impregnando alúmina con una solución acuosa que contenía cloruro de cobre y cloruro de magnesio, filtrando a continuación y secando a 120°C. El catalizador contenía 10 % en peso de Cu y 2,4 % en peso de Mg. Los resultados se muestran a continuación.

Preparación del catalizador	Temp. óptima para la conversión de HCl, °C	% C ₂ H ₄ quemado	% conversión de HCl	Pureza de EDC % p/p
4	237	4,18	97,1	98,6

10.

N O T A
=====

15.

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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OXIHALOGENACION CATALITICA DE

422-10



UNA ALIMENTACION HIDROCARBONADA O HIDROCARBONADA HALOGENADA;
caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para la oxihalogenación catalítica de una alimentación hidrocarbonada o hidrocarbonada halogenada, caracterizado porque comprende llevar a cabo la reacción de oxihalogenación en presencia de un catalizador consistente en una mezcla íntima de los óxidos de magnesio, aluminio y cobre.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la alimentación es un hidrocarburo de 1 a 4 átomos de carbono o un derivado clorado del mismo.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se oxiclora etileno.
15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la temperatura de reacción es de 200 a 350°C.
20. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador contiene una proporción de óxido de magnesio (MgO) del orden de 0,25 a 2 moles por mol de óxido de aluminio (Al₂O₃).
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el catalizador contiene una proporción de óxido de magnesio (MgO) que es del orden de 0,9 a 1,1 moles por mol de óxido de aluminio (Al₂O₃).
25. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador no posee más del 40 % de estructura tipo espinela.
30. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el catalizador no tiene más del 25 % de estructura tipo espinela.



9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en el catalizador está presente de 1 a 50 proporciones atómicas de cobre por 100 proporciones atómicas de magnesio.

5. 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque en el catalizador está presente de 4 a 25 proporciones atómicas de cobre por 100 proporciones atómicas de magnesio.

10. 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque en el catalizador está presente de 3 a 15 proporciones atómicas de cobre por 100 proporciones atómicas de magnesio.

15. 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador de oxiclорación se prepara mediante precipitación de dos de los óxidos hidratados a partir de una solución acuosa de sus sales, secado y calcinado a una temperatura del orden de 300 a 700°C, para formar un óxido mixto que a su vez se trata entonces con una solución de una sal del tercer metal y por último se calcina de nuevo a una temperatura de 300 a 700°C.

20. 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el catalizador de oxiclорación se prepara mediante tratamiento de una mezcla íntima de óxido de magnesio/óxido de aluminio con una solución acuosa de una sal de cobre, seguido por calcinación a una temperatura de 300 a 700°C.

25. 14.- Procedimiento según la reivindicación 12 ó 13, caracterizado porque la preparación de los óxidos hidratados de aluminio y magnesio se realiza en secuencia antes



de la introducción de óxido de cobre para dar el catalizador.

5. 15.- Procedimiento según la reivindicación 12 ó 14, caracterizado porque el agente precipitante es un hidróxido de metal alcalino y el precipitado se lava totalmente.

16.- Procedimiento según la reivindicación 12 ó 14, caracterizado porque el agente precipitante es hidróxido de amonio.

10. 17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, caracterizado porque la temperatura de calcinación es de 350 a 600°C.

15. 18.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque se impregna alúmina con una solución de una sal de magnesio descomponible para formar el óxido, se seca y se calcina y se trata entonces con una solución de una sal de cobre, se seca y se calcina de nuevo.

20. 19.- Procedimiento para la oxihalogenación catalítica de una alimentación hidrocarbonada o hidrocarbonada halogenada, tal y como queda sustancialmente descrita en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 18 ENE. 1974

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACELJ Y MOJAY
F. Firmado: L. Gato Fernández