

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 901-Sp.

439740

Int. Cl.: C01B

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA TRANSFORMAR COMPUESTOS ORGANICOS
DE CLORO BAJO RECUPERACION DE CLORURO DE HIDROGENO

=====

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, resi-
dente en Leverkusen-Bayerwerk, República federal
Alemana.

=====

La presente invención se refiere a un procedi-
miento para la transformación de compuestos de cloro or-
gánicos en carbono y gases conteniendo cloruro de hidró-
geno.

5

En numerosos procedimientos químicos se obtie-

5 en compuestos de cloro orgánicos como productos secundarios que, por lo general, no se pueden seguir aprovechando y que por lo tanto se han de destruir, originando su destrucción dificultades técnicas y altos gastos. En muchos casos es difícil efectuar la destrucción de los compuestos orgánicos de cloro manteniendo la disposiciones legales vigente respecto a los humos y aguas residuales. Ya se han intentado varias soluciones para resolver el problema de la destrucción de los compuestos de cloro orgánicos.

10 Por la patente US 3.595.391 se conoce un procedimiento para la hidrogenólisis de hidrocarburos clorados aromáticos. La reacción se efectúa en fase gaseosa con hidrógeno bajo empleo de catalizadores conteniendo paladio o platino. Por ejemplo, clorobenceno se hace reaccionar con hidrógeno a
15 benceno y cloruro de hidrógeno. La aplicación de este procedimiento para la destrucción de compuestos de cloro orgánicos presenta una serie de desventajas. Se precisan de catalizadores de metal noble muy costoso, además de hidrógeno como materia prima. Los catalizadores tienen una duración de vida
20 muy breve, especialmente cuando el procedimiento no se emplea en compuestos de cloro orgánicos muy especiales, tal como por ejemplo clorobenceno puro, sino con mezcla de compuestos de cloro orgánicos que se presentan en la practica que, además de carbono, hidrógeno y cloro, contienen otros elementos,
25 tales como oxígeno y nitrógeno, que en parte contienen partes de alto punto de ebullición, no evaporable, y cuya transformación en fase gaseosa no se puede lograr debido a polimerización y descomposición.

30 Un procedimiento empleado industrialmente para la destrucción de compuestos de cloro orgánicos es la combustión

5 en una instalación de combustión o hacia el mar. (vease Chemical Engineering 79, nº 23 (1972) 54 D/H). Aquí se queman los compuestos de cloro orgánicos en presencia de aire e hidrógeno a 1500°C. Sigue entonces una voluminosa elaboración en la que se recupera el cloruro de hidrógeno, una parte del cloro se obtiene en forma de solución de cloruro alcalino diluida, que se conduce al mar.

10 Como desventaja de este procedimiento se ha de considerar el que la combustión se haya de realizar a temperaturas muy altas (1500°C) y que adicionalmente se precise de un combustible, por ejemplo, hidrógeno. Otra desventaja consiste en que el cloruro de hidrógeno que se forma en la combustión está muy diluido por el nitrógeno introducido por el aire de combustión. El hidrógeno introducido con los compuestos de cloro orgánicos y con el combustible se transforma en gran parte en agua por lo que, además de cloruro de hidrógeno, en la elaboración se obtienen grandes cantidades de agua que dificultan la obtención de ácido clorhídrico concentrado o su ulterior empleo químico. En la destrucción de los compuestos de cloro orgánicos, que además contienen nitrógeno, se presenta como agravante la formación de óxidos de nitrógeno durante la combustión que en la ulterior elaboración conducen a la formación de ácido nítrico, con las desventajas que esto implica (impurificación del ácido clorhídrico, corrosión).

25 Se ha descubierto ahora un procedimiento mejorado para la transformación de compuestos de cloro orgánicos bajo recuperación de cloruro de hidrógeno, que se caracteriza por que los compuestos de cloro orgánicos se tratan a temperaturas de 300-1200°C en presencia de un catalizador que contenga un elemento del tercero y/o del cuarto grupo principal del siste-

30

ma periódico, en forma elemental o en forma de compuestos. En el procedimiento de la presente invención se disocian los compuestos de cloro orgánicos en carbono y un gas que contiene cloruro de hidrógeno. El procedimiento se realiza adsorbiendo el carbono que se forma en la transformación de los compuestos de cloro orgánicos en el catalizador de manera que se obtenga un gas libre de hollín. El gas puede contener, además de cloruro de hidrógeno, otros gases libres de cloro, por ejemplo, hidrógeno o hidrocarburos, tales como metano, etano o benceno. Del gas se puede separar en forma conocida el cloruro de hidrógeno, por ejemplo, por absorción en agua bajo recuperación de un ácido clorhídrico concentrado. Este ácido clorhídrico se puede seguir empleando para los mas diversos fines, por ejemplo, para síntesis químicas, para la regeneración de intercambiadores de iones para la obtención de agua para la alimentación de calderas y otros. Además es posible transformar el cloruro de hidrógeno clorado, según procedimientos conocidos, por ejemplo, por electrolisis, en hidrógeno y cloro y de esta manera recuperar el cloro contenido en los compuestos de cloro orgánicos en forma elemental.

Otra posibilidad para el empleo del cloruro de hidrógeno consiste en una condensación a temperaturas bajas, que en caso dado se puede realizar bajo presión después de la compresión del gas. Aquí se obtienen cloruro de hidrógeno líquido puro que en forma líquida o después de evaporar en forma gaseosa, en caso dado bajo presión, se puede alimentar a una aplicación química. También se puede emplear el gas, que contiene gas clorhídrico, directamente para síntesis químicas, por ejemplo, para la transformación de metanol en cloruro metilénico.

Si para la transformación se emplean compuestos de

5 cloro orgánicos que se componen de hidrocarburos clorados, se
obtiene un gas de salida que contiene cloruro de hidrógeno
libre de agua. Este cloruro de hidrógeno se obtiene en forma
concentrada. Otros componentes del gas son especialmente hi-
drógeno, metano o benceno. Si para la transformación se emple-
an compuestos de cloro orgánicos que además de los elementos
C, H y Cl, contienen oxígeno, entonces se obtiene el oxígeno
en el gas de salida en forma de óxido o dióxido de carbono.
También en este caso se obtiene una corriente de cloruro de
10 hidrógeno concentrado que no contiene agua.

Al emplear compuestos de cloro orgánicos que contie-
nen los elementos C, H, Cl y N se obtiene el nitrógeno en el
gas de salida como nitrógeno molecular (N_2).

15 Al emplear compuestos de cloro orgánicos que contie-
nen los elementos C, H, Cl, O y N se obtiene el nitrógeno en
forma molecular como N_2 , el oxígeno en forma de monóxido de
carbono.

20 En una forma de realización especial del procedi-
miento de la presente invención se libera el carbono, que se
forma en la transformación, por separación de carbono del so-
porte cargado de carbono con gases oxigenados, por ejemplo,
con aire, obteniéndose una corriente de salida que, además de
nitrógeno y oxígeno, contiene dióxido de carbono. El catali-
zador regenerado de esta manera se recicla al reactor para
25 la transformación de los compuestos de cloro orgánicos en car-
bono y un gas que contiene cloruro de hidrógeno.

El catalizador regenerado puede estar libre de car-
bono ó contener carbono. Lo esencial es que el carbono que se
ha formado durante largo tiempo en el reactor sea retirado,
30 por ejemplo, por quemado con aire.

Los catalizadores empleados para la transformación de los compuestos de cloro orgánicos contienen elementos del tercer hasta cuarto grupo principal del sistema periódico en forma elemental o en forma de sus compuestos. Como elementos del III y/o IV grupo principal del sistema periódico (Mendelejeff) entran en consideración: boro, aluminio, carbono, silicio, germanio, estaño. Como catalizadores se emplean, por ejemplo: carbono, dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de titanio, silicatos de aluminio, zeolitas. Los catalizadores pueden contener aditivos de otros elementos en forma de los elementos o de sus compuestos, por ejemplo, litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, zinc, tierras raras, fósforo, vanadio, bismuto, cromo, molibdeno, tungsteno, uranio; hierro, cobalto, níquel. Los componentes del catalizador se pueden presentar en distintas formas, por ejemplo como óxido mixtos o espineles. Los catalizadores pueden tener distintas propiedades físicas, por ejemplo, una superficie interior (según BET) de 1 - 1000 m²/g. Es ventajoso emplear catalizadores que tengan una superficie de >100 m²/g por ejemplo, 300 - 600 m²/g. Preferentemente se emplean catalizadores que presenten una alta estabilidad térmica y mecánica.

Como catalizador se puede emplear carbono, por ejemplo, en forma de carbón activo. En la transformación de los compuestos de cloro orgánicos se forma adicionalmente carbono que se puede eliminar en forma adecuada, por ejemplo, por separación con aire.

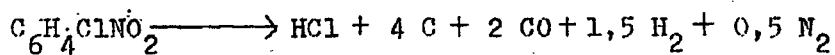
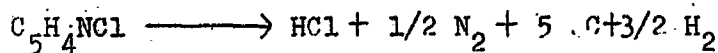
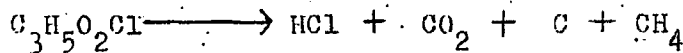
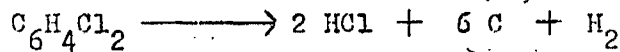
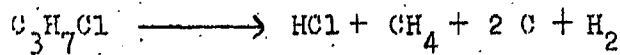
En una forma de trabajo preferente se emplean catalizadores que contienen SiO₂ y Al₂O₃ que bajo la denominación "fluid cracking catalysts" se emplean industrialmente como catalizadores para el cracking catalítico de aceites minerales

(vease Ullmann, tomo 6 (1955), pág. 632 - 633 así como America Petroleum Refining, D. van Nostrand Comp. , Inc. New - York, 4ª edición, Editor H. S. Bell, 1959, pág. 240 - 263). Los catalizadores que contienen SiO_2 y Al_2O_3 pueden contener carbono adsorbido. Por ejemplo, tales catalizadores pueden contener de un 1 a 20% ó de un 5 - 10% de carbono adsorbido. El empleo de catalizadores conteniendo carbono es especialmente ventajoso en la disociación de productos que contienen oxígeno. La reacción se puede realizar en lecho fijo, lecho móvil o lecho fluido. En una forma de ejecución preferente del procedimiento de la presente invención se trabaja con un catalizador finalmente particulado en lecho fluido. La granulometria puede ascender desde 10 a 1000 μ , por ejemplo, 50 - 150 μ . La transformación catalítica se efectua a 300 - 1200°C, por ejemplo, a 500 - 1000°C o preferentemente a 600 - 800°C. El tiempo de residencia asciende, por ejemplo, desde 1 segundo hasta 1 minuto, por ejemplo 5 - 20 segundos. Preferentemente se trabaja en presencia de oxígeno molecular.

Para la economía del procedimiento es importante que la transformación de los compuestos de cloro orgánicos se efectue con catalizadores económicos y sin agentes de calefacción adicionales, tales como por ejemplo, hidrógeno, gas natural o aceite de calefacción. En la realización industrial del procedimiento se desarrollan varias reacciones exotérmicas. La disociación de los compuestos de cloro orgánicos a carbono y gases clohídricos es por lo general exotermica. Este calor de disociación se puede aprovechar para evaporar los compuestos de cloro orgánicos introducidos en la transformación y calentarlos a la temperatura de transformación. Por lo general la reacción total en el reactor es endotermica, es decir que se

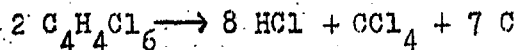
ha de alimentar energía. La separación del carbono en el reactor es un proceso exotérmico. Una parte del calor, que aquí se forma, se puede emplear para calentar el aire necesario para combustión, el exeso se puede emplear para suministrar la energía de disociación que falta al reactor. El regenerador se puede llevar de manera que en el reactor se presente la temperatura deseada. En la totalidad del procedimiento se obtiene después de la transformación de los compuestos de cloro orgánicos una corriente de gas que después de la separación del cloruro de hidrógeno se compone de gases combustibles tales como hidrógeno, metano, benceno. Los componentes de este gas se puede, si desea, aislar y alimentar a una aplicación química. Pero también se puede emplear como gas de calefacción. En el regenerador se obtienen gases de humo calientes cuyo contenido en energía se puede aprovechar en forma conocida.

En el procedimiento se puede obtener grados de transformación muy altos de los compuestos de cloro orgánicos en carbono, cloruro de hidrógeno y gases residuales libre de cloro, por ejemplo, un 95 - 100%. La transformación catalítica de los compuestos de cloro orgánicos será representada a base de 5 ecuaciones de reacción:



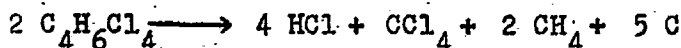
Como productos de empleo para la transformación de compuestos de cloro orgánicos, son adecuados los compuestos orgánicos en forma pura o en forma de mezclas, cuyo análisis elemental presenta carbono, hidrógeno y cloro y, en caso dado, otros

elementos tales como oxígeno y nitrógeno. Para poder lograr una transformación total del cloro en cloruro de hidrógeno es ventajoso emplear productos que según al análisis elemental tengan una proporción de como mínimo 1 átomo de hidrógeno por 1 átomo de cloro, por ejemplo, 1 - 5 átomos de hidrógeno por átomo de cloro. En los casos en los cuales se hayan de destruir compuestos de cloro orgánicos que tengan una proporción inferior a 1 átomo de carbono por 1 átomo de cloro se puede trabajar adicionando a la mezcla otros compuestos orgánicos previstos para su destrucción, de manera que en la mezcla, que así se forme, exista una proporción de como mínimo 1 átomo de hidrógeno por 1 átomo de cloro. Por ejemplo, un una mezcla compuesta esencialmente de hexaclorobutano se puede mezclar una mezcla de alcoholes superiores de manera que la proporción entre hidrógeno y cloro sea de 2:1. Pero también se pueden emplear en la transformación compuestos de cloro orgánicos con una proporción inferior a 1 átomo de hidrógeno por 1 átomo de cloro sin mezcla adicional de otros compuestos. En estos casos obtiene, además de carbono sobre el catalizador, un gas que además de cloruro de hidrógeno contiene compuestos de cloro orgánicos. Estos compuestos de cloro orgánicos, por ejemplo, hidrocarburos clorados, se pueden aislar y alimentar a una ulterior aplicación. Este modo de trabajo se puede representar en el caso de la transformación de hexaclorobutano mediante la siguiente ecuación:



También con una proporción de más de 1 átomo de hidrógeno por 1 átomo de cloro se puede dirigir la transformación (por ejemplo, por variación de la temperatura de disociación o del tiempo de residencia) si se desea, de manera que

el gas que contiene el cloruro de hidrógeno contenga compuestos de cloro orgánicos inferiores. Este modo de trabajo se puede representar mediante la ecuación



5 Para la transformación de los compuestos de cloro orgánicos son adecuados los mas distintos productos clorados que se obtienen en los procedimientos quimicos como productos secundarios indeseados, por ejemplo, los destilados previos, 10 destilados intermedios y residuos que se obtienen en la destilación, además, productos gaseosos clorados que, por ejemplo, se obtienen en procesos llevados en circuitos como corrientes de productos secundarios y que se ha de destruir. Al emplear 15 productos gaseosos estos se pueden alimentar directamente al reactor donde, por ejemplo, se encuentra el catalizador en lecho fluido. Al emplear productos líquidos, estos se pueden 20 evaporar antes de su alimentación al reactor. Pero estos se pueden alimentar también en forma adecuada, por ejemplo, por pulverización con ayuda de taberas, en forma líquida al reactor de lecho fluido y aqui evaporarse y transformarse simultaneamen- 25 te en carbono y gases que contienen cloruro de hidrógeno asi como en caso dado hidrocarburos. Los productos sólidos se pueden fundir antes de su alimentación al reactor o disolver por mezcla con otros productos. En los casos en los que se hayan de transformar productos líquidos o gaseosos, descomponibles o 30 bien de fácil coquización, se recomienda tomar medidas técnicas especiales, por ejemplo, el empleo de toberás refrigeradas y el empleo de una alta presión previa para toberizar los productos en el catalizador caliente. Puede ser ventajoso, para la fabricación de estas toberas, el emplear materiales especiales para evitar una eventual corrosión.

Una forma de ejecución industrial del procedimiento de la presente invención para la disociación de productos de cloro orgánicos con la recuperación simultánea de cloruro de hidrógeno líquido y la regeneración del catalizador consumido se explica a base de la figura 1.

La disociación catalítica se efectúa en el reactor (1) que está llenado en 2/3 de catalizador de disociación. La disociación se efectúa en lecho fluido. El catalizador se impulsa en forma continua desde el reactor a un regenerador (5), se quema con aire fresco y se retorna de nuevo al reactor (1). El regenerador trabaja aquí en forma de un lecho de polvo en suspensión. El contacto extraído con el aire de salida se separa en un ciclón (6). Desde el ciclón se sopla el catalizador entonces a través de un inyector (7) junto con el aire de combustión de nuevo al regenerador.

El gas de disociación del reactor (1) se comprime mediante un compresor (8). Una refrigeración (2) produce a continuación una amplia condensación del cloruro de hidrógeno. El gas residual se libera en un lavador de lejía sódica (4) de los restos de HCl y se obtiene como gas residual libre de HCl.

En detalle se puede trabajar en una forma de realización industrial del procedimiento de la presente invención como sigue:

A través de la tubería de entrada (9), se pulveriza a través de una tobera el producto clorado a disociar mediante una bomba por la parte inferior del reactor (1) que contiene un catalizador de granulación fina con una granulometría de unos 20 a 150 μ . A una temperatura de por ejemplo 600 a 800°C se realiza la disociación del producto orgánico a un gas conteniendo cloruro de hidrógeno clorado y carbono, que se preci-

pita en forma elemental sobre las partículas del catalizador.

El gas que sale del reactor (1) a través de la tubería (10) se comprime en un compresor (8) por ejemplo a unos 20 bar y a continuación se enfría en un refrigerador (2) a -105°C. Aquí se condensa el cloruro de hidrógeno contenido en el gas en forma líquida y se recoge en el separador de presión (3) del que se puede sacar a través de la tubería (25). El gas que queda se libera a través de la tubería (11) en un lavador de lejía sódica (4) del HCl. Se obtiene entonces a través de la tubería (12) un gas de salida que se compone de H₂ y en caso dado CO, N₂, así como CH₄.

El catalizador cargado con carbono se extrae en forma continua a través de la tubería (13) del reactor y con ayuda de aire, como gas de impulsión, se conduce por la tubería (14) a través de la tubería ascendente (15) a un regenerador (5) que trabaja como lecho de polvo en suspensión, donde el carbono adsorbido por el catalizador se retira total o parcialmente por combustión con aire. El gas de salida de la etapa de regeneración se alimenta junto con el catalizador que sale hacia arriba del lecho fluido a través de la tubería (16) a un ciclón (6) del que a través de la tubería (18) sale el gas compuesto de N₂, CO, CO₂ y restos de oxígeno.

El catalizador separado en el ciclón se extrae en forma continua a través de la tubería (19) aspirándose por un inyector (17) que se acciona con el aire fresco necesario para la combustión del carbono desde la tubería (20) y junto con el aire se sopla a través de la tubería (21) en la parte inferior del regenerador (5). Una corriente constante de catalizador regenerado se conduce a través de la tubería (22) a la parte superior del horno de disociación.

Para mantener el recinto de reacción libre de oxígeno molecular se alimenta como gas de arrastre constante, en cada caso, una corriente parcial del gas de disociación libre de HCl desde la tubería (12) a través de la tubería (23) a la tubería de extracción del catalizador (13) del reactor (1) y a través de la tubería (24) se agrega a la línea de alimentación del catalizador (22) al reactor.

Ejemplo 1

En un tubo reactor de 2 m de longitud y un diámetro de 50 mm se llenaron 1 litro de catalizador de cracking usual en el mercado con un contenido en óxido de aluminio de un 13% y un contenido en dióxido de silicio de un 87%. El catalizador tenía una granulometría media de 100 μ . En el reactor se alimentó a través de un tóbera, por hora, una cantidad de 1 kg de producto residual cloroso orgánico que, según el análisis elemental, se componía en un 38 % de carbono, 5 % de hidrógeno y 57 % de cloro. La disociación a carbono y gas de salida conteniendo cloruro de hidrógeno se efectuó a 800°C. El carbono formado en la disociación se absorbió totalmente en la superficie del catalizador. Se obtuvo un gas de salida compuesto de cloruro de hidrógeno, hidrógeno y metano. Del reactor se extrajo continuamente una corriente secundaria de catalizador, se liberó por combustión con aire del carbono y a continuación se recicló al reactor. La cantidad del catalizador reciclado se reguló de manera que el contenido en carbono en el catalizador usado fuese de aproximadamente un 6%.

Ejemplo 2

Se trabajó como en el ejemplo 1, pero a 600°C, y como producto de partida para la disociación se empleó o-nitroclorobenceno. Se logró una disociación cuantitativa en carbono

que se adsorbió totalmente en el catalizador y un gas que se componía de hidrógeno, nitrógeno, cloruro de hidrógeno y óxido de carbono como componentes principales, y metano y benceno como componentes secundarios.

NOTA

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 modificación de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 24 36 370.0 de 27 de julio de 1974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que concede los Convenios Internacionales en vigor 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 TRANSFORMAR COMPUESTOS ORGANICOS DE CLORO BAJO RECUPERACIÓN DE CLORURO DE HIDROGENO; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para transformar compuestos orgánicos de cloro bajo recuperación de cloruro de hidrógeno, caracterizado porque los compuestos orgánicos de cloro se tratan a temperaturas de 300 - 1200°C, en presencia de un catalizador que contiene un elemento del tercero y/o del cuarto grupo principal del sistema periódico, en forma elemental o en forma de sus compuestos.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos orgánicos de cloro se tratan a 500 - 1000°C.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque los compuestos orgánicos de cloro se tratan a 600 - 800°C.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se emplean catalizadores que tienen una superficie interna (según BET) de 300 - 600 m² /g.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se emplea un catalizador que contiene óxido de aluminio.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se emplea un catalizador que contiene dióxido de silicio.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como catalizador se emplean silicatos de aluminio.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como catalizador se emplean zeolitas.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se emplean catalizadores que contienen dióxido de silicio y óxido de aluminio.

10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se emplean catalizadores que contienen dióxido de silicio y óxido de aluminio y carbono.

11.- Procedimiento según las reivindicaciones 10, caracterizado porque se emplean catalizadores que contienen un 5 - 10 % de carbono.

12.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 4, caracterizado porque como catalizador se emplea carbono.

13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la transformación de los compuestos orgánicos de cloro se efectúa en lecho fluido.

14.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 13, caracterizado porque una cantidad parcial del catalizador

5 se retira del reactor en forma continua o discontinua, se
retira en una etapa de regeneración el carbono formado en la
transformación sobre el catalizador por separación con gases
que contienen oxido y el catalizador así regenerado se retorna
al reactor para la transformación de los compuestos orgánicos
de cloro.

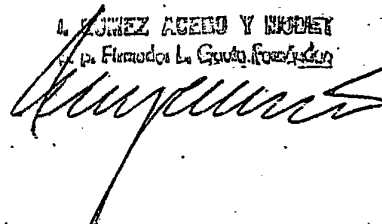
10 15.- Procedimiento para transformar compuestos orgá-
nicos de cloro bajo recuperación de cloruro de hidrógeno tal
y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria
e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 16 hojas, escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 20 OCT. 1975

15 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

L. JIMÉNEZ AGUDO Y MORALES
p. Firmado: L. Giménez Agudo

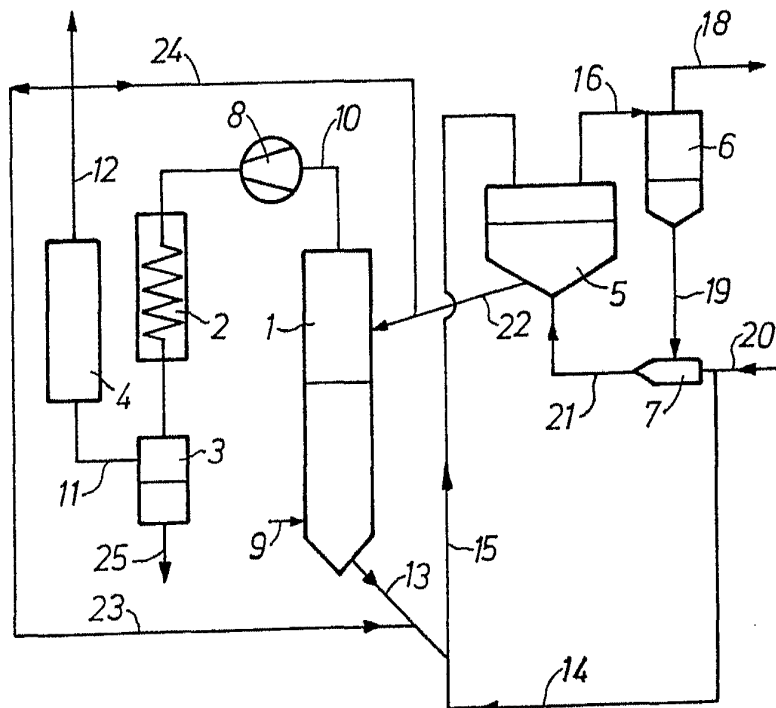


20

25

30

**ESCALA
VARIABLE**



Madrid 20 OCT. 1975

GOMEZ ACEBO Y MODER
p. p. Firmados L. Gasin Fernández