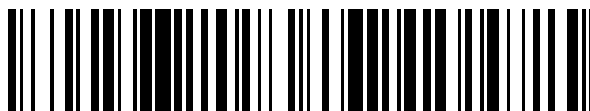


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 566 333**

51 Int. Cl.:

B01J 27/122 (2006.01)

B01J 23/72 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

C07C 17/15 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2004** **E 04818425 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.01.2016** **EP 1687084**

54 Título: **Catalizador y método en fase gaseosa que usa dicho catalizador**

30 Prioridad:

14.11.2003 FR 0313370
29.01.2004 US 539583 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.04.2016

73 Titular/es:

SOLVAY SA (100.0%)
Rue de Ransbeek, 310
1120 Bruxelles , BE

72 Inventor/es:

STREBELLE, MICHEL y
PETITJEAN, ANDRÉ

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 566 333 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Catalizador y método en fase gaseosa que usa dicho catalizador

5 La presente invención se refiere a un catalizador y a un procedimiento en fase gaseosa usando dicho catalizador.

Las reacciones en fase gaseosa y, en particular, las reacciones de oxidación generalmente usan catalizadores que comprenden elementos activos depositados sobre un soporte inerte. Estos soportes incluyen alúmina, geles de sílice, óxidos mixtos y arcillas u otros soportes de origen natural.

10 En el caso concreto de las reacciones de oxiclación de hidrocarburos, en particular de etileno, usando cloruro de hidrógeno y aire, u oxígeno, los catalizadores que consisten en elementos activos, incluyendo cobre depositado sobre un soporte inerte como alúmina, han tenido mucho éxito.

15 Por tanto, las solicitudes de patente EP-A 255 156, EP-A-375 202, EP-A 494 474, EP-A-657 212 y EP-A 657 213, EP-A 1 155 740 describen catalizadores para la oxiclación de etileno que comprenden elementos activos incluyendo cobre depositado sobre alúmina.

20 Los documentos FR 1.360.473 y DE 1 443 703 divulgan catalizadores de oxiclación que contienen elementos activos incluyendo cobre y titanio depositado sobre alúmina.

25 En los métodos de oxiclación de etileno que usan aire u oxígeno es habitual reciclar los gases de cola después de recoger el 1,2-dicloroetano formado y eliminar el agua y todo o parte del cloruro de hidrógeno no convertido para renovar el etileno no convertido y, de este modo, evitar el tratamiento o descarga a la atmósfera de grandes cantidades de gas.

30 En tanto que un gas combustible se recicla a través de un compresor, el contenido en oxígeno de este gas desempeña un papel crucial en el mantenimiento de la seguridad del sistema. En función de las presiones y las temperaturas encontradas se imponen varias limitaciones al contenido de oxígeno. Esta es la razón por la cual la operación con un perfil de oxígeno estable en los gases de cola es una importante ventaja industrial desde el punto de vista de la seguridad y el control de un reactor industrial y la razón por la cual esta ventaja es muy apreciada.

35 Por tanto, ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que un catalizador que es adecuado para mantener un contenido de oxígeno constante en los gases de cola y, por tanto, en los gases reciclados.

Con este fin, la presente invención se refiere a un catalizador de acuerdo con la reivindicación 1.

40 Para los fines de la presente invención, alúmina significa un compuesto con la fórmula Al_2O_3 que es el resultado de la calcinación de un hidrato de aluminio que puede, por ejemplo, estar representado por la fórmula $AlO(OH)_2 \cdot H_2O$ y puede caracterizarse por un área de superficie específica distinta de cero, de forma ventajosa entre 50 y 30 m^2/kg .

45 La alúmina del catalizador de acuerdo con la invención contiene al menos 0,03 g, preferentemente al menos 0,05 g, de una forma particularmente preferida al menos 0,1 g y de una forma particularmente muy preferida al menos 0,2 g de titanio, expresado en forma de metal, por kg de alúmina.

La alúmina del catalizador de acuerdo con la invención contiene de forma ventajosa como máximo 15 g, preferentemente como máximo 5 g y, de una forma particularmente preferida como máximo 1,5 g de titanio, expresado en forma de metal, por kg de alúmina.

50 El contenido en titanio de la alúmina se puede medir mediante cualquier técnica adecuada. El contenido en titanio de la alúmina se mide, preferentemente, mediante plasma de acoplamiento inductivo junto con espectrometría de emisión óptica (ICP-OES) tras la disolución completa de la muestra.

55 El titanio se ha introducido en una de las etapas de la producción de aluminio hidratado. La alúmina puede ser completamente o parcialmente de tipo η , γ , θ o δ . Preferentemente es del tipo δ o γ y particularmente preferentemente del tipo δ .

60 La alúmina del catalizador de acuerdo con la invención tiene, adicionalmente, un diámetro medio de partícula entre 5 y 200 μm , preferentemente entre 20 y 120 μm . El diámetro medio de partícula se establece, preferentemente, mediante clasificaciones medidas en pantallas de vibración secas.

65 El área de superficie específica de la alúmina medida mediante el método BET con nitrógeno está, ventajosamente, entre 50 m^2/g y 300 m^2/g , preferentemente entre 75 y 250 m^2/g y, de un modo particularmente preferido, entre 100 m^2/g y 210 m^2/g .

El volumen del poro de la alúmina del catalizador de acuerdo con la invención es, ventajosamente, entre 0,1 y 1 cm³/g, preferentemente entre 0,2 y 0,8 cm³/g y, de un modo particularmente preferido, entre 0,25 y 0,6 cm³/g.

5 Por último, la densidad aparente (medida mediante flujo libre) de la alúmina del catalizador de acuerdo con la invención varía de forma ventajosa entre 0,5 y 1 kg/dm³, preferentemente entre 0,6 y 0,9 kg/dm³ y de una forma particularmente preferida entre 0,65 y 0,75 kg/dm³.

10 Cabe destacar que la alúmina del catalizador de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente una cantidad variable de átomos distintos de titanio, tales como átomos de metales alcalinos, silicio o hierro, que pueden haberse introducido en una de las etapas de la producción del hidrato de aluminio.

15 En el catalizador de acuerdo con la invención, los elementos activos están en un número de al menos dos, uno de los cuales es cobre. Por tanto, el catalizador de acuerdo con la invención contiene, además de cobre, al menos otro elemento activo seleccionado preferentemente de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de tierras raras y metales del grupo que consiste en rutenio, rodio, paladio, osmio, indio, platino y oro.

Los elementos activos del catalizador de acuerdo con la invención están presentes de forma ventajosa en el catalizador en forma de sales, preferentemente en forma de cloruro.

20 Metales alcalinos significa los elementos del grupo Ia de la tabla periódica. Los metales alcalinos preferidos incluyen potasio, sodio, litio y cesio.

25 Metales alcalinos térreos significa los elementos del grupo IIa de la tabla periódica. Los metales alcalinotérreos preferidos incluyen magnesio, calcio, bario y estroncio. El magnesio es particularmente preferido.

Metales de tierras raras significa los elementos 57 a 71 de la tabla periódica y mezclas de los mismos.

30 En el catalizador de acuerdo con la invención, el o los elementos activos distintos de cobre se seleccionan de un modo muy particularmente preferido de los metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras.

En el catalizador de acuerdo con la invención, los elementos activos son de un modo muy particularmente preferido cobre, posiblemente magnesio, al menos un metal alcalino y, posiblemente, al menos un metal de tierras raras.

35 De un modo ciertamente muy particularmente preferido, los elementos activos son cobre, magnesio, al menos un metal alcalino y, posiblemente, al menos un metal de tierras raras.

Los catalizadores cuyos elementos activos son cobre, magnesio y al menos un metal alcalino dan buenos resultados.

40 El catalizador que contiene los siguientes elementos activos dan resultados muy buenos: cobre/magnesio/potasio, cobre/magnesio/sodio, cobre/magnesio/litio, cobre/magnesio/cesio, cobre/magnesio/sodio/litio, cobre/magnesio/potasio/litio y cobre/magnesio/cesio/litio, cobre/magnesio/sodio/potasio, cobre/magnesio/sodio/cesio y cobre/magnesio/potasio/cesio.

45 Los catalizadores que contienen los siguientes elementos activos dan resultados excelentes: cobre/magnesio/potasio, cobre/magnesio/sodio, cobre/magnesio/litio, cobre/magnesio/cesio, cobre/magnesio/sodio/litio, cobre/magnesio/potasio/litio y cobre/magnesio/cesio/litio.

50 El contenido en cobre, calculado en forma de metal, está, ventajosamente, entre 30 y 90 g/kg, preferentemente entre 40 y 75 g/kg y de un modo particularmente preferido entre 50 y 70 g/kg de catalizador.

El contenido en magnesio, calculado en forma de metal, está, ventajosamente, entre 10 y 30 g/kg, preferentemente entre 12 y 25 g/kg y de un modo particularmente preferido entre 15 y 20 g/kg de catalizador.

55 El contenido en metal(es) alcalino(s) calculado en forma de metal, está, ventajosamente, entre 0,1 y 30 g/kg, preferentemente entre 0,5 y 20 g/kg y de un modo particularmente preferido entre 1 y 1,5 g/kg de catalizador.

Las proporciones atómicas de Cu:Mg:metal(es) alcalino(s) normalmente son 1:0,1 -2:0,05-2, preferentemente 1:0,2-1,5:0,1-1,5 y de un modo particularmente preferido 1:0,5-1:0,15-1.

60 El catalizador de acuerdo con la invención tiene, ventajosamente, un área de superficie específica medida mediante el método BET con nitrógeno entre 25 m²/g y 300 m²/g, preferentemente entre 50 y 200 m²/g y, de un modo particularmente preferido, entre 75 m²/g y 175 m²/g.

65 El método para obtener el catalizador de acuerdo con la invención no es crucial en sí mismo. Un método de preparación preferido consiste en impregnar una alúmina de acuerdo con la invención con una solución acuosa que

- contiene las cantidades deseadas de los elementos activos del catalizador. Diversos aditivos, incluyendo ácido clorhídrico, se pueden añadir a la solución acuosa. La impregnación se puede llevar a cabo en una o más etapas. Preferentemente se lleva a cabo en una sola etapa. A la impregnación le sigue, de un modo particularmente preferido, una etapa de secado del catalizador obtenido.
- 5 Las sales de los elementos activos usadas para impregnar la alúmina pueden ser óxidos, hidróxidos, nitratos, carbonatos, acetatos y cloruros. Preferentemente son cloruros.
- 10 La impregnación se lleva a cabo, ventajosamente, a una temperatura superior a la temperatura ambiente para favorecer la solubilidad de las sales de impregnación.
- Ventajosamente se evita la aparición de una fase líquida no adsorbida por el sólido limitando el volumen de la solución de impregnación a de 70 a 100 % del volumen del poro de la cantidad de alúmina usada.
- 15 La invención se refiere adicionalmente al uso de una alúmina como se ha definido anteriormente como soporte del catalizador de acuerdo con la invención.
- El catalizador de acuerdo con la invención se puede usar en cualquier método que implique una reacción en fase gaseosa.
- 20 Esta es la razón por la cual la invención se refiere adicionalmente a un método que implica una reacción en fase gaseosa en la que la reacción en fase gaseosa está catalizada por el catalizador de acuerdo con la invención.
- 25 La reacción en fase gaseosa es, preferentemente, una reacción de oxidación de un hidrocarburo, de un modo particularmente preferido una reacción de oxiclación de un hidrocarburo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.
- Los hidrocarburos que contienen de 1 a 4 átomos de carbono incluyen metano, etano, etileno, propano, propileno, butenos, acetileno, cloroetano, cloropropano, diclorometano y dicloroetano.
- 30 De un modo particularmente preferido, la reacción en fase gaseosa es la reacción de oxiclación del etileno en 1,2-dicloroetano.
- La reacción de oxiclación puede producirse en un lecho fijo o un lecho fluido.
- 35 Si la reacción se produce en un lecho fijo, el catalizador de acuerdo con la invención está, preferentemente, en forma de gránulos o pellas de cualquier forma. Si la reacción se produce en un lecho fluido, el catalizador de acuerdo con la invención está, preferentemente, en forma de polvo.
- La reacción de oxiclación tiene lugar, preferentemente, en un lecho fluido.
- 40 El oxígeno molecular necesario para la reacción de oxiclación se introduce, de forma ventajosa, en el reactor, diluido, por ejemplo, en forma de aire, o puro. El oxígeno se introduce en el reactor, preferentemente, puro.
- 45 La temperatura a la cual tiene lugar la reacción de oxiclación está, normalmente, entre 200 y 300 °C, preferentemente entre 220 y 280 °C, de un modo particularmente preferido entre 230 y 270 °C.
- La presión a la cual tiene lugar la reacción de oxiclación no es crucial en sí misma. Normalmente tiene lugar a presiones entre 0,1 y 1 MPa y, preferentemente, entre 0,1 y 0,8 MPa.
- 50 La velocidad de fluidización del catalizador de acuerdo con la invención durante la reacción de oxiclación no es crucial en sí misma. Esencialmente su elección depende de la distribución del tamaño de partícula del catalizador y las dimensiones del aparato. En general, la operación se produce con velocidades de fluidez entre 5 y 100 cm/s.
- 55 Por último, la proporción de los reactantes usados para la reacción de oxiclación es la misma que la usada generalmente en los métodos anteriores. Normalmente, la operación se produce con un ligero exceso de etileno con respecto a la cantidad estequiométrica necesaria para reaccionar con el HCl usado. No obstante, el catalizador de acuerdo con la invención sirve igualmente para funcionar con un gran exceso de etileno o en las cercanías de la estequiometría o, de hecho, incluso con un exceso de HCl.
- 60 El catalizador de acuerdo con la invención no solo presenta la ventaja de procurar, para el método en el que se usa, un perfil de oxígeno estable en los gases de cola y, por tanto, en los gases reciclados, pero también de garantizar un contenido de etileno estable en estos gases. Esta es una ventaja económica porque la proporción entre el cloruro de hidrógeno y el etileno total (reciclado incluido) enviada al reactor es un parámetro primario para el control eficaz de una reacción de oxiclación: condiciona el rendimiento de conversión. Un exceso no controlado puede provocar varios problemas, tales como corrosión y sedimentación compacta en el caso del lecho fluido. También es evidente
- 65

que una variación continua, para desplazamiento en tiempo real, representa una mayor carga de trabajo, se evitó en el caso de la presente invención.

Con los ejemplos siguientes se pretende ilustrar la invención sin limitar su alcance.

5 Ejemplo 1 (no conforme a la invención)

10 Inicialmente se preparó un catalizador a partir de una alúmina hidratada del tipo PURAL SCC 30 comercializado por SASOL (antes CONDEA Chemie GmbH) que se calcinó para obtener una alúmina con un área de superficie específica de 180 m²/g. Esta alúmina contenía 1,13 g de titanio, expresado en forma de metal, por kg de alúmina. El contenido en titanio se midió mediante plasma de acoplamiento inductivo junto con espectrometría de emisión óptica (ICP-OES) tras la disolución completa de la muestra. Esta alúmina exhibió las siguientes otras propiedades: volumen del poro 0,35 cm³/g; densidad aparente (medida mediante flujo libre) 0,7 kg/dm³, y diámetro medio de partícula = 47 μm.

15 A aproximadamente 750 g de esta alúmina se añadió una solución de impregnación acuosa que comprende, en el estado disuelto, 162 g de CuCl₂·2H₂O, 144 g de MgCl₂·6H₂O, 17,2 g de KCl y 10,6 g de LiCl. Después, el sólido húmedo se calentó a 180 °C durante 18 horas. Por tanto se obtuvo 1 kg de catalizador con, calculado en forma de metal con respecto al peso total del catalizador, un contenido de cobre de 60 g/kg, un contenido de magnesio de 17 g/kg, un contenido de potasio de 9 g/kg y un contenido de litio de 1,75 g/kg. Expresada como una proporción atómica, la proporción de los diversos metales Cu:Mg:K:Li fue 1:0,74:0,24:0,26.

Ejemplo 2 (no conforme a la invención)

25 Aproximadamente 16 toneladas del catalizador preparado por el método descrito en el ejemplo 1 se introdujeron en un reactor industrial de lecho fluido para la oxiclación de etileno en 1,2-dicloroetano.

En este reactor, los gases se introdujeron desde el fondo a través de un dispositivo de distribución de gases. Las condiciones de funcionamiento en las que se llevó a cabo el ejemplo 2 son las siguientes:

- 30 - rendimiento del reactante (t/h): C₂H₄/HCl/O₂: 2,7/7,5/1,9
 - temperatura 246 °C
 - presión: 0,49 MPa
 - velocidad de fluidización: 33 cm/s
 - tiempo de contacto: 26 s.

35 Los parámetros de funcionamiento de la reacción de oxiclación se observaron durante 24 horas y se muestran en la figura 1, que muestra la variación en el contenido de oxígeno (gráfico A) (% en volumen) y el contenido de etileno (gráfico B) (% en volumen) en los gases de la cola durante el periodo de 24 horas (el eje x muestra el tiempo en hh.mm). Se puede observar que los contenidos de oxígeno y etileno de los gases de la cola han permanecido razonablemente constantes en el tiempo.

Ejemplo 3 (comparativo)

45 Se preparó un catalizador siguiendo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1 comenzando con una alúmina hidratada de PURAL SCC 30 comercializada por SASOL (antes CONDEA Chemie GmbH), que se calcinó para obtener una alúmina con un área de superficie específica de 180 m²/g. Al contrario que la alúmina del ejemplo 1, la alúmina a la que se hace referencia en el ejemplo 3 contenía 0,015 g de titanio, expresado en forma de metal, por kg de alúmina. El contenido en titanio también se midió mediante plasma de acoplamiento inductivo junto con espectrometría de emisión óptica (ICP-OES) tras la disolución completa de la muestra. Esta alúmina exhibió las siguientes propiedades: volumen del poro 0,35 cm³/g; densidad aparente (medida mediante flujo libre) 0,70 kg/dm³, y diámetro medio de partícula = 46 μm.

Ejemplo 4 (comparativo)

55 Aproximadamente 16 toneladas del catalizador preparado por el método descrito en el ejemplo 3 se introdujeron en el mismo reactor que el descrito en el ejemplo 2.

En este reactor, los gases se introdujeron desde el fondo a través de un dispositivo de distribución de gases. Las condiciones de funcionamiento en las que se llevó a cabo el ejemplo 4 son las siguientes:

- 60 - rendimiento del reactante (t/h): C₂H₄/HCl/O₂: 3/8,5/2,1
 - temperatura 250 °C
 - presión: 0,52 MPa
 - velocidad de fluidización: 33 cm/s
 65 - tiempo de contacto: 26 s.

Los parámetros de funcionamiento de la reacción de oxícloración se observaron durante 24 horas y se muestran en la figura 2, que muestra la variación en el contenido de oxígeno (gráfico A) (% en volumen) y el contenido de etileno (gráfico B) (% en volumen) en los gases de la cola durante el periodo de 24 horas (el eje x muestra el tiempo en hh.mm). La variación en el contenido de oxígeno de los gases de cola fue impresionante. Fue de forma constante y rápida desde menos de 0,8 a más de 2 % en volumen y al contrario, de modo que fue necesario que el técnico realizara incesantes correcciones para impedir que la unidad fuera detenida por el mecanismo de seguridad automático. El contenido de etileno de los gases de cola también mostró variaciones rápidas y repentinas entre 6-7 % en volumen y más del 9 % en volumen.

10 Ejemplo 5 (no conforme a la invención)

Aproximadamente 16 toneladas del catalizador preparado por el método descrito en el ejemplo 1 se introdujeron en un reactor industrial de lecho fluido para la oxícloración de etileno en 1,2-dicloroetano.

15 En este reactor, los gases se introdujeron desde el fondo a través de un dispositivo de distribución de gases. Las condiciones de funcionamiento en las que se llevó a cabo el ejemplo 5 son las siguientes:

- rendimiento del reactante (t/h): $C_2H_4/HCl/O_2$: 3,1/8,6/2,2
- temperatura: 246,4 °C
- 20 - presión: 0,52 MPa
- velocidad de fluidización: 33 cm/s
- tiempo de contacto 26 s:

25 Los parámetros de funcionamiento de la reacción de oxícloración se observaron durante 24 horas y se muestran en la figura 3, que muestra la variación en el contenido de oxígeno (gráfico A) (% en volumen) y el contenido de etileno (gráfico B) (% en volumen) en los gases de la cola durante el periodo de 24 horas (el eje x muestra el tiempo en hh.mm). Se puede observar que los contenidos de oxígeno y etileno de los gases de la cola han permanecido razonablemente constantes en el tiempo.

REIVINDICACIONES

1. Catalizador que contiene elementos activos que incluyen cobre depositado sobre una alúmina, conteniendo dicha alúmina al menos 0,03 g de titanio, expresado en forma de metal, por kg de alúmina, y teniendo dicha alúmina un diámetro medio de partícula entre 5 y 200 μm , caracterizado por que la alúmina es el resultado de la calcinación de un hidrato de aluminio y por que el titanio se ha introducido en una de las etapas de la producción de hidrato de aluminio.
2. Catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la alúmina contiene como máximo 15 g de titanio, expresado en forma de metal, por kg de alúmina.
3. Catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que la alúmina contiene al menos 0,05 g de titanio, expresado en forma de metal, por kg de alúmina.
4. Catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la alúmina contiene como máximo 5 g de titanio, expresado en forma de metal, por kg de alúmina.
5. Catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que contiene, además de cobre, al menos otro elemento activo seleccionado de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de tierras raras y metales del grupo que consiste en rutenio, rodio, paladio, osmio, indio, platino y oro.
6. Catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el elemento o elementos activos distintos de cobre se seleccionan de metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras.
7. Catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que los elementos activos son cobre, magnesio y al menos un metal alcalino.
8. Uso de una alúmina que contiene al menos 0,03 g de titanio, expresado en forma de metal, por kg de alúmina, y que tiene un diámetro medio de partícula entre 5 y 200 μm como soporte para el catalizador que contiene los elementos activos que incluyen cobre, caracterizado por que la alúmina es el resultado de la calcinación de un hidrato de aluminio y por que el titanio se ha introducido en una de las etapas de la producción del hidrato de aluminio.
9. Método que implica una reacción en fase gaseosa, caracterizado por que la reacción en fase gaseosa es catalizada por un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
10. Método de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado por que la reacción en fase gaseosa es una reacción de oxidación de un hidrocarburo.
11. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 y 10, caracterizado por que la reacción en fase gaseosa es una reacción de oxiclорación de un hidrocarburo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.
12. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado por que la reacción en fase gaseosa es la reacción de oxiclорación de etileno a 1,2-dicloroetano.

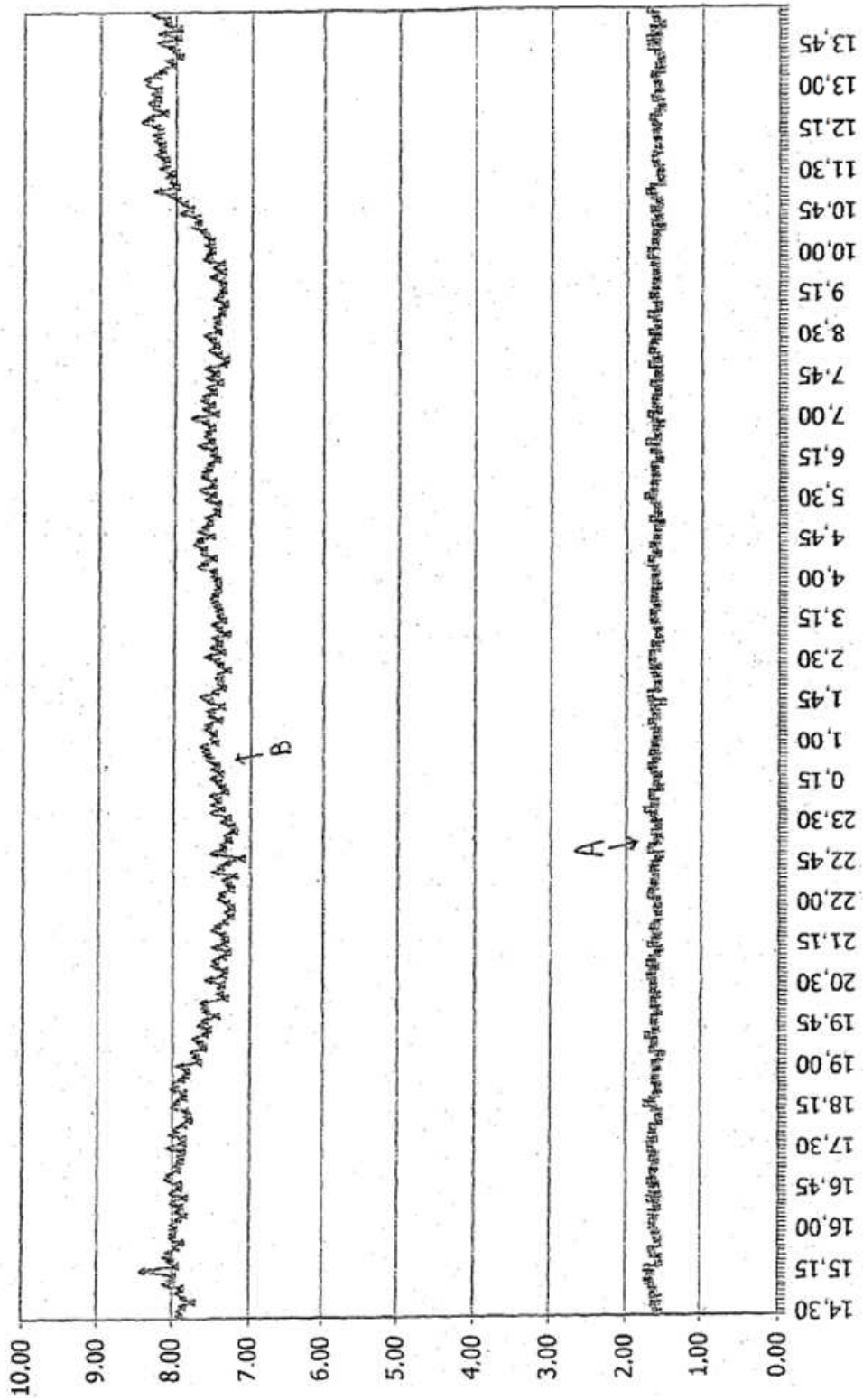


Figura 1

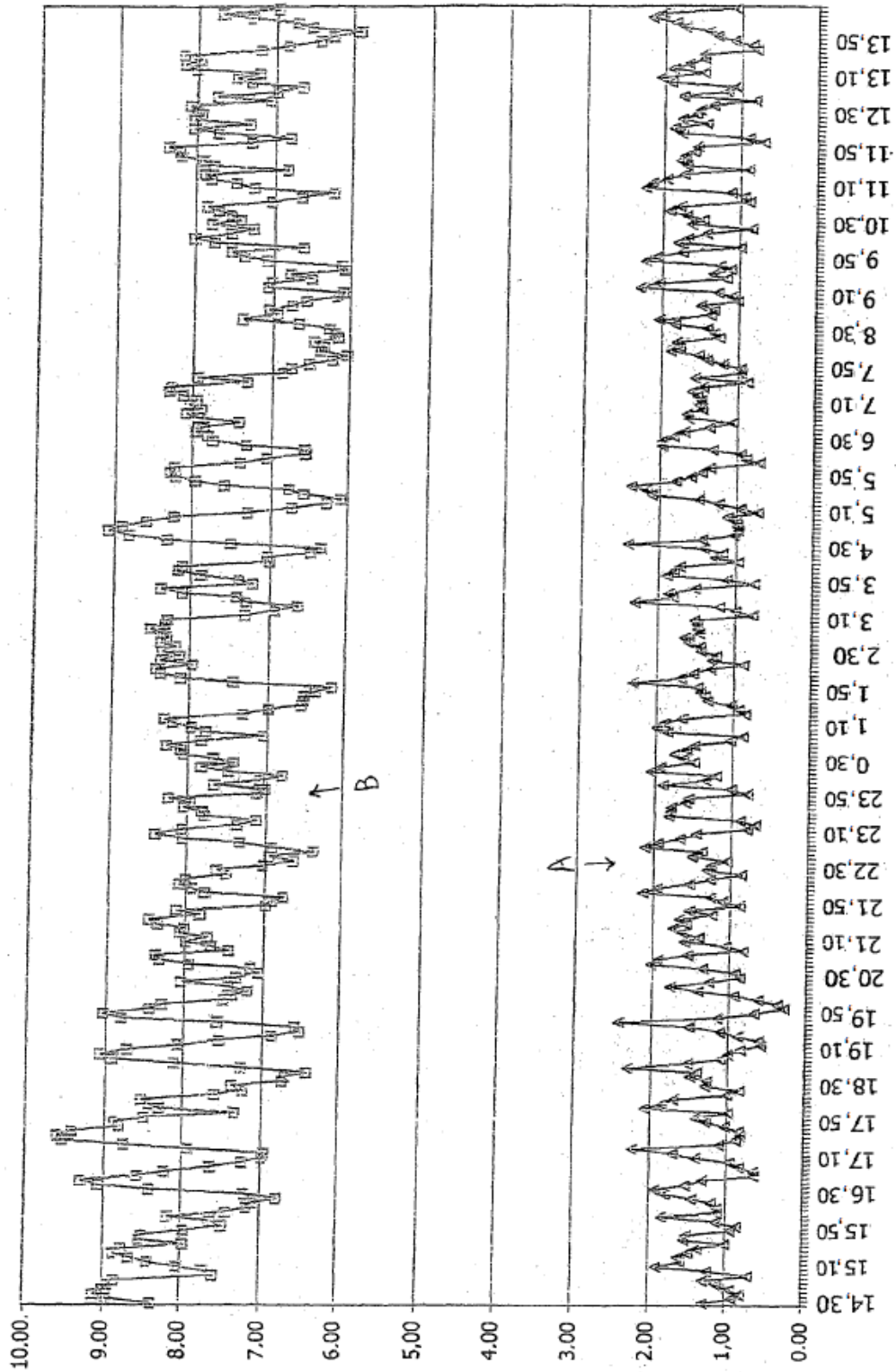


Figura 2

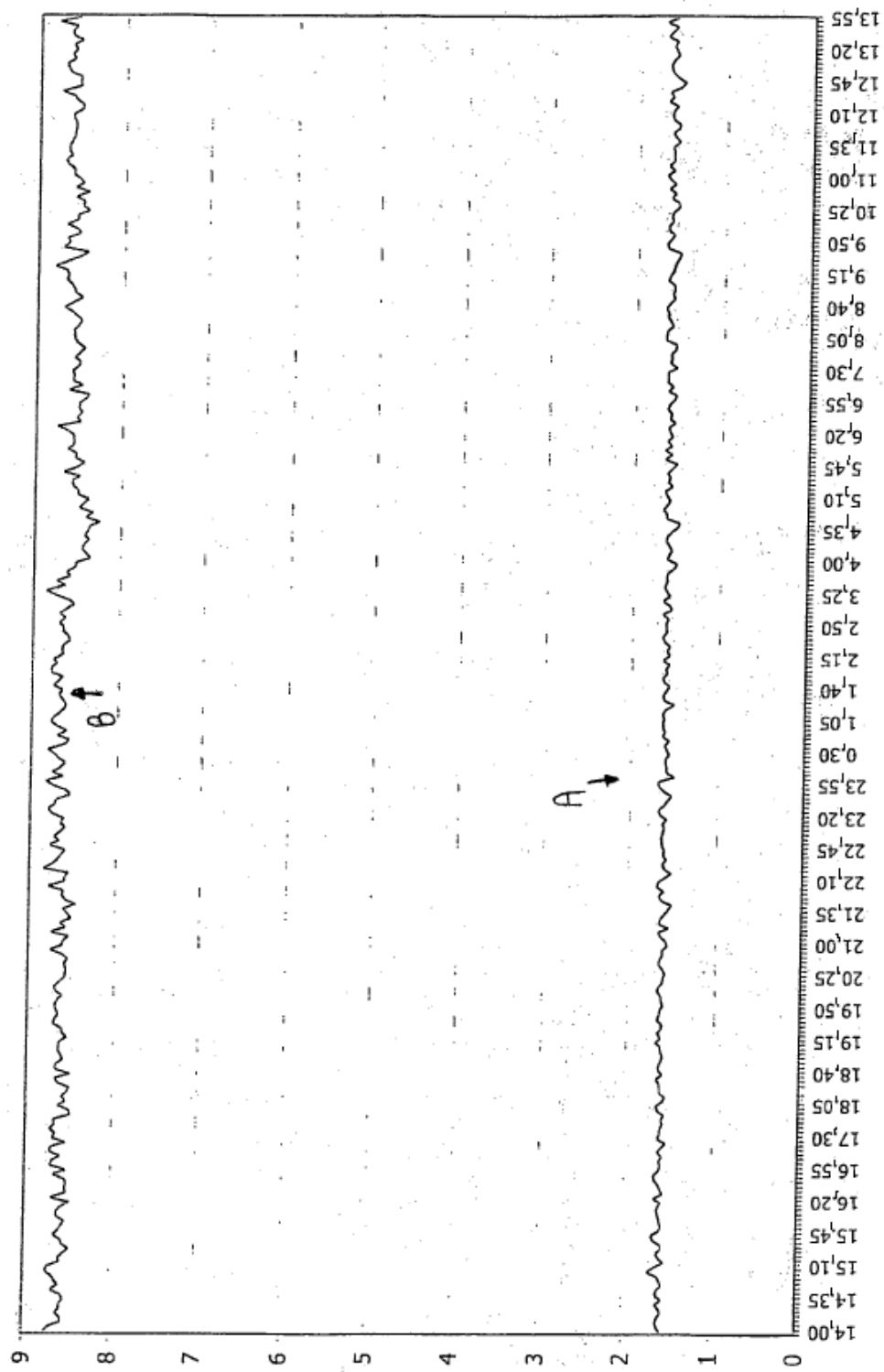


Figura 3