

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 654**

51 Int. Cl.:

<b>B01J 21/10</b>	(2006.01) <b>B01J 35/02</b>	(2006.01)
<b>B01J 23/76</b>	(2006.01) <b>B01J 35/10</b>	(2006.01)
<b>C07C 17/156</b>	(2006.01)	
<b>C07C 19/045</b>	(2006.01)	
<b>B01J 37/02</b>	(2006.01)	
<b>B01J 23/889</b>	(2006.01)	
<b>B01J 35/00</b>	(2006.01)	
<b>B01J 21/04</b>	(2006.01)	
<b>B01J 23/72</b>	(2006.01)	
<b>B01J 23/78</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2015 PCT/US2015/037104**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2015 WO15200270**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2015 E 15744396 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 3157670**

54 Título: **Catalizador y proceso de oxiclорación de etileno para dar dicloroetano**

30 Prioridad:

**23.06.2014 US 201462015732 P**

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

**26.03.2020**

73 Titular/es:

**OXY VINYLS LP (100.0%)  
5005 LBJ Freeway, Suite 2200  
Dallas, Texas 75244, US**

72 Inventor/es:

**KRAMER, KEITH**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 750 654 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 proceso de oxiclación de etileno para dar dicloroetano

La presente solicitud reivindica beneficio de la Solicitud Provisional de Estados Unidos N°. 62/015.732, presentada el 23 de junio de 2014.

**5 Campo de la invención**

Las realizaciones de la invención se refieren a catalizadores para la oxiclación de etileno hasta dicloroetano. Ventajosamente, los catalizadores exhiben menos adhesividad, especialmente a cargas de cobre elevadas y, por tanto, se usan ventajosamente en reactores de lecho con deflectores.

**Antecedentes de la invención**

10 La oxiclación es el proceso por el cual etileno se convierte en 1,2-dicloroetano. Esta reacción puede tener lugar en una reacción de fase vapor sobre un lecho fluidizado de catalizador en una mezcla de etileno, ácido clorhídrico y oxígeno (por ejemplo, oxígeno puro o aire). Los catalizadores de cobre sobre soporte de alúmina se conocen bien en la técnica de los catalizadores de oxiclación. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos N.º 5.292.703 muestra un catalizador de oxiclación de etileno para producir 1,2-dicloroetano, en el que el catalizador incluye cloruro de cobre, al menos un metal alcalino, al menos un metal de transición y al menos un metal del grupo HA (es decir, un metal alcalino térreo) sobre un soporte de alúmina. Supuestamente este catalizador tiene como resultado un elevado porcentaje de eficacia de etileno, elevada pureza de producto de dicloroetano y elevado porcentaje de conversión de HCl sin exhibir adhesividad del catalizador. Como comprenderá la persona experta, la adhesividad del catalizador se refiere a una aglomeración de las partículas de catalizador y puede afectar negativamente a las eficacias de materia prima de ácido clorhídrico y etileno en el proceso de oxiclación de lecho fluido.

La publicación de Estados Unidos N. 2009/0054708 divulga un catalizador de oxiclación que está diseñado para su uso en un reactor de lecho con deflectores. El catalizador incluye de un 5,5 a un 14% en peso de cobre, metal alcalino térreo, metal alcalino y metal de transición, sin la limitación de que la cantidad de metal alcalino no sea mayor que un 1% en peso. La referencia divulga que se ha descubierto que niveles significativos de metal alcalino en el catalizador aumentan la susceptibilidad a la adhesividad.

El documento EP 1666145 A1 muestra un catalizador de oxiclación preparado por medio de impregnación en dos etapas de cobre y magnesio, en el que la primera impregnación y la segunda impregnación son composiciones idénticas. El documento WO 81/01284 A1 divulga una composición de catalizador que comprende un catalizador de cobre depositado sobre un soporte de alúmina fluidizable en el que se incorpora, antes de depositar el catalizador de cobre, de un 0,5 a un 3,0% en peso de al menos un metal añadido seleccionado entre la clase que consiste en metales alcalinos, metales alcalino térreos y metales de las tierras raras. El documento WO 2014/071423 A1 en el párrafo [0052] sugiere la formación de un catalizador de oxiclación que usa impregnación de etapa individual. El catalizador del documento WO 2014/071423 A1 puede incluir Cu, Mg, K y Mn. Especialmente, el documento WO 2014/071423 A1 no divulga o sugiere una primera impregnación seguido de una impregnación posterior.

**35 Sumario de la invención**

Las realizaciones de la invención proporcionan un proceso de oxiclación de acuerdo con las reivindicaciones 1-10, donde etileno se convierte en 1,2-dicloroetano en presencia de un catalizador de cobre sobre soporte, que comprende: la etapa de usar el catalizador sobre soporte preparado por medio de (i) impregnación, en una primera etapa, de un soporte de alúmina con una primera disolución acuosa que incluye cobre y un metal de transición adicional para, de este modo, formar un primer componente de catalizador; e (ii) impregnación, en una etapa posterior, del primer componente de catalizador con una segunda disolución acuosa que incluye cobre y un metal alcalino térreo para, de este modo, formar el catalizador sobre soporte.

Otras realizaciones de la invención proporcionan un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 11-13 para producir un catalizador para la oxiclación de etileno hasta 1,2-dicloroetano, que comprende las etapas de: impregnación, en una primera etapa, de un soporte de alúmina con una primera disolución acuosa que incluye cobre y un metal de transición adicional para, de este modo, formar un primer componente de catalizador e impregnación, en una etapa posterior, del primer componente de catalizador con una segunda disolución acuosa que incluye cobre y un metal alcalino térreo para, de este modo, formar el catalizador sobre soporte.

Otras realizaciones de la invención proporcionan un proceso de oxiclación, de acuerdo con la reivindicación 14, donde la primera disolución además incluye un metal alcalino y un metal alcalino térreo, y donde la concentración de cualquier metal alcalino, o sal de metal alcalino en la segunda disolución acuosa es menor que la cantidad que proporcionaría el catalizador de cobre sobre soporte, tras el secado, con una concentración adicional de metal alcalino de un 0,5% en peso de metal alcalino.

### Descripción detallada de las realizaciones ilustrativas

Las realizaciones de la invención se basan, al menos en parte, en el descubrimiento de un catalizador sobre soporte para la oxiclорación de etileno hasta dicloroetano que incluye cobre, metal alcalino, metal alcalino térreo y metal de transición. De forma inesperada, se ha descubierto que las técnicas empleadas para fabricar el catalizador sobre soporte, especialmente las técnicas empleadas para impregnar el soporte con diversos metales, afectan a la adhesividad del catalizador, especialmente a cargas de cobre relativamente elevadas. De este modo, es posible manipular las técnicas de fabricación, especialmente con respecto al metal alcalino y metal alcalino térreo, para producir catalizadores sobre soporte tecnológicamente útiles que no vean afectada negativamente su adhesividad. Además, aunque la técnica anterior sugiere que los metales alcalinos a un peso mayor que un 1% tienen un impacto negativo sobre la adhesividad y un impacto despreciable y eficacia de catalizador, se ha descubierto que la presencia de un metal alcalino en niveles mayores que un 1% en peso puede afectar de manera ventajosa y no negativa a la adhesividad y, por tanto, determinadas realizaciones incluyen un catalizador sobre soporte con más que un 1% en peso de metal alcalino. En una o más realizaciones, ventajosamente el catalizador sobre soporte resulta útil en reactores de lecho con deflectores. De igual forma, en una o más realizaciones, las composiciones de catalizador ventajosamente se pueden usar en un proceso de oxiclорación para dar lugar a una conversión de HCl más elevada, menores subproductos clorados y/o menores subproductos de oxidación. Aún más, la composición de catalizador se puede usar ventajosamente en un proceso de oxiclорación que puede operar a temperaturas relativamente elevadas sin producir niveles negativos de óxidos de carbono.

#### Composición de catalizador

En una o más realizaciones, la composición de catalizador, que también se puede denominar catalizador sobre soporte, incluye un metal de catalizador activo, promotores de catalizador y un soporte de catalizador. Como se describe con más detalle a continuación, la composición de catalizador se puede preparar por medio de impregnación del soporte con disoluciones acuosas que transportan uno o más metales de catalizador activo y promotores de catalizador por medio de un método comúnmente conocido como impregnación con humedad incipiente.

En una o más realizaciones, el metal de catalizador activo incluye cobre en forma de sales de cobre. En una o más realizaciones, las sales de cobre útiles incluyen haluros de cobre (II) tales como cloruros de cobre (II). Para la práctica de una o más realizaciones de la presente invención, se puede hacer referencia a la patente de Estados Unidos No. 5.292.703 y el documento de Estados Unidos No. de publicación 2009/0054708.

Como se explica con más detalle a continuación, la composición de catalizador se describe en base a los porcentajes en peso. La composición también se puede describir en base a moles por kilogramo de catalizador, que la persona experta puede calcular con facilidad. No obstante, por motivos de facilidad de descripción, los porcentajes en peso descritos en la presente memoria se proporcionan en moles por kilogramo de catalizador en las tablas adjuntas. Los expertos en la técnica apreciarán que los moles por kilogramo de catalizador proporcionados en la tabla siguiente son aplicables a cualquier divulgación de peso para los fines de la presente memoria descriptiva.

En una o más realizaciones, la composición de catalizador incluye más que un 5,0, en otras realizaciones más que un 6,0, en otras realizaciones más que un 7,0, y en otras realizaciones más que un 8,0% en peso de metal de cobre, basado en el peso total de la composición de catalizador, que como se ha descrito anteriormente incluye el soporte de catalizador, metales y ligandos o contra aniones asociados a cualquier aditivo metálico concreto. En estas u otras realizaciones, la composición de catalizador incluye menos que un 12, en otras realizaciones menos que un 11, en otras realizaciones menos que un 10, y en otras realizaciones menos que un 9% en peso de metal de cobre, basado en el peso total de la composición de catalizador. En una o más realizaciones, la composición de catalizador incluye de un 5,0 a un 12, en otras realizaciones de un 6,0 a un 11, en otras realizaciones de un 7,0 a un 10,5, y en otras realizaciones de un 8,0 a un 10,0% en peso de metal de cobre, basado en el peso total de la composición de catalizador.

En una o más realizaciones, el promotor de catalizador o el metal complementario incluye un metal alcalino en forma de sales de metal alcalino. En una o más realizaciones, las sales de metal alcalino incluyen haluros de litio, sodio y potasio. En realizaciones particulares, se emplea cloruro de potasio. Para la práctica de una o más realizaciones de la presente invención, se puede hacer referencia a la patente de Estados Unidos No. 5.292.703 y el documento de Estados Unidos No. de publicación 2009/0054708.

En una o más realizaciones, la composición de catalizador incluye más que un 0,25, en otras realizaciones más que un 0,5, en otras realizaciones más que un 1,0, y en otras realizaciones más que un 1,05% en peso de metal alcalino, basado en el peso total de la composición de catalizador, que como se ha descrito anteriormente incluye el soporte de catalizador, metales y ligandos o contra aniones asociados a cualquier aditivo metálico concreto. En estas u otras realizaciones, la composición de catalizador incluye menos que un 1,6, en otras realizaciones menos que un 1,5, en otras realizaciones menos que un 1,4, y en otras realizaciones menos que un 1,3% en peso de metal alcalino, basado en el peso total de la composición de catalizador. En una o más realizaciones, la composición de catalizador incluye de un 0,25 a un 1,6, en otras realizaciones de un 0,5 a un 1,5, en otras realizaciones de un 1,0 a un 1,4, y en otras realizaciones de un 1,05 a un 1,3% en peso de metal alcalino, basado en el peso total de la composición de catalizador. Los % en peso anteriores están basados en el uso de potasio como metal alcalino; donde el potasio está sustituido

por otro metal alcalino, el(los) % en peso anterior(es) se ajusta(n) para la diferencia de peso elemental de metal alcalino diferente, manteniendo el equivalente molar con respecto a los moles de potasio presentes en cualquier % en peso concreto.

5 En una o más realizaciones, el promotor de catalizador o el metal complementario incluye un metal alcalino térreo en forma de sal de metal alcalino térreo. En una o más realizaciones, las sales útiles de metal alcalino incluyen haluros de berilio, magnesio y calcio. En realizaciones particulares, se emplea dicloruro de magnesio. Para la práctica de una o más realizaciones de la presente invención, se puede hacer referencia a la patente de Estados Unidos No. 5.292.703 y al documento de Estados Unidos No. de publicación 2009/0054708.

10 En una o más realizaciones, la composición de catalizador incluye más que un 0,25, en otras realizaciones más que un 0,5, en otras realizaciones más que un 0,75, y en otras realizaciones más que un 1,0% en peso de metal alcalino térreo, basado en el peso total de la composición de catalizador, que como se ha descrito incluye el soporte de catalizador, metales, y ligandos o contra aniones asociados con cualquier aditivo metálico concreto. En estas u otras realizaciones, la composición de catalizador incluye menos que un 3,0, en otras realizaciones menos que un 2,5, en otras realizaciones menos que un 2,25, y en otras realizaciones menos que un 2,0% en peso de metal alcalino térreo, basado en el peso total de la composición de catalizador. En una o más realizaciones, la composición de catalizador incluye de un 0,25 a un 3,0, en otras realizaciones de un 0,5 a un 2,5, en otras realizaciones de un 0,75 a un 2,25, y en otras realizaciones de un 1,0 a un 2,0% en peso de metal alcalino térreo, basado en el peso total de la composición de catalizador. El(los) % en peso anterior(es) está(n) basado(s) en el uso de magnesio como metal alcalino térreo; donde el magnesio está sustituido por otro metal alcalino térreo, el(los) % en peso anterior(es) se ajusta(n) para la diferencia de peso elemental de metal alcalino térreo diferente, manteniendo el equivalente molar con respecto a los moles de magnesio presentes en cualquier % en peso concreto.

15

20

25 En una o más realizaciones, el promotor de catalizador o el metal complementario incluye un metal de transición en forma de sales de metal de transición. En una o más realizaciones, las sales útiles de metal de transición incluyen haluros de manganeso o renio. En realizaciones particulares, se emplean cloruros de manganeso y/o renio. Para la práctica de una o más realizaciones de la presente invención, se puede hacer referencia a la patente de Estados Unidos No. 5.292.703 y al documento de Estados Unidos No. de publicación 2009/0054708.

30 En una o más realizaciones, la composición de catalizador incluye más que un 0, en otras realizaciones más que un 0,5, en otras realizaciones más que un 0,75, y en otras realizaciones más que un 1,0% en peso de metal de transición, basado en el peso total de la composición de catalizador, que como se ha descrito incluye el soporte de catalizador, metales, y ligandos o contra aniones asociados con cualquier aditivo metálico concreto. En estas u otras realizaciones, la composición de catalizador incluye menos que un 3,0, en otras realizaciones menos que un 2,5, en otras realizaciones menos que un 2,3, en otras realizaciones menos que un 2,2 y en otras realizaciones menos que un 2,0% en peso de metal de transición, basado en el peso total de la composición de catalizador. En una o más realizaciones, la composición de catalizador incluye hasta un 2,5, en otras realizaciones de un 0,75 a un 2,3 y en otras realizaciones de un 1,0 a un 2,2% en peso de metal de transición, basado en el peso total de la composición de catalizador. El(los) % en peso anterior(es) está(n) basado(s) en el uso de manganeso como metal de transición; donde el manganeso está sustituido por otro metal de transición, el(los) % en peso anterior(es) se ajusta(n) para la diferencia de peso elemental de metal de transición diferente, manteniendo el equivalente molar con respecto a los moles de manganeso presentes en cualquier % en peso concreto.

35

#### 40 Materiales de soporte

La práctica de una o más realizaciones de la presente invención está limitada por la selección de cualquier soporte de catalizador particular. A este respecto, se mencionan la patente de Estados Unidos N°. 5.292.703 y las Solicitudes de patente de Estados Unidos Nos. 2009/0054708, 2009/0298682, 2010/0274061, 2006/0129008 y 2004/0192978.

45 En realizaciones particulares, se emplean soportes de alúmina. Los soportes de alúmina útiles en catalizadores de oxiclорación se conocen bien en la técnica y se encuentran disponibles con los nombres comerciales Catalox y Puralox (Sasol).

#### Preparación de materiales de catalizador

50 Como se ha sugerido anteriormente, los materiales de catalizador sobre soporte de la presente invención se pueden preparar mediante impregnación del soporte con disoluciones acuosas que transportan uno o más de metal de catalizador activo y promotores de catalizador por medio de impregnación con humedad incipiente. Para los fines de la presente memoria descriptiva, y a menos que se afirme lo contrario, la técnica de impregnación del soporte se debería comprender en su sentido más amplio e incluir la humectación del soporte sobre un intervalo amplio (por ejemplo, de un 80% a un 115% de su volumen de poros). En una o más realizaciones, el soporte tratado con disolución acuosa, que se vuelve húmedo, se puede secar con posterioridad. En una o más realizaciones, el catalizador sobre soporte o cualquier precursor se pueden calcinar.

55

En una o más realizaciones, la etapa de impregnación del soporte tiene lugar en múltiples etapas. En otras palabras, el soporte se impregna en dos o más etapas de impregnación para producir el material de soporte deseado. En una o más realizaciones, se emplea un proceso de impregnación de dos etapas usando una primera y segunda disoluciones

acuosas que contienen sales de cobre y metales de promotor específicos. Tal y como se usa en la presente memoria, la referencia a la primera etapa de impregnación corresponde al uso de la primera disolución acuosa, y la referencia a la segunda etapa de impregnación corresponde al uso de la segunda disolución acuosa.

5 En una o más realizaciones, las dos etapas de impregnación se llevan a cabo usando técnicas convencionales de impregnación múltiple de un soporte de catalizador. En una o más realizaciones, tras la primera etapa de impregnación, el catalizador se puede secar antes de la segunda etapa de impregnación. En una o más realizaciones, el material de catalizador se seca hasta un punto en el que incluye menos que un 5,0%, en otras realizaciones menos que un 3,0% y en otras realizaciones menos que un 1,0% de agua, en base de peso antes de la segunda etapa de impregnación. En una o más realizaciones, el material de catalizador se seca tras la primera etapa de impregnación hasta un nivel en el que se logra el volumen de poros suficiente para permitir que la segunda etapa de impregnación deposite la cantidad deseada de material. Tras la segunda etapa de impregnación, el material de catalizador se seca de nuevo. En una o más realizaciones, tras la segunda etapa de impregnación, el material de catalizador se seca hasta a un punto en el que incluye menos que un 5,0%, en otras realizaciones menos que un 3,0%, y en otras realizaciones menos que un 1,0% de agua en base en peso.

15 Primera disolución

En una o más realizaciones, la primera disolución incluye una sal de cobre, una sal de metal alcalino, opcionalmente una sal de metal alcalino térreo y una sal de metal de transición. Y, en realizaciones particulares, la primera disolución incluye una sal de cobre, una sal de metal alcalino, una sal de metal alcalino térreo y una sal de metal de transición.

20 En una o más realizaciones, la concentración de la sal de cobre en la primera disolución se calcula para proporcionar al soporte, tras el secado, una concentración de metal de cobre mayor que un 2,5, en otras realizaciones mayor que un 3,3, en otras realizaciones mayor que un 3,7 y en otras realizaciones mayor que un 4,0% en peso de metal de cobre, basado en el peso total de la composición de catalizador, que como se ha descrito anteriormente incluye el soporte de catalizador, metales, y ligandos o contra aniones asociados a cualquier aditivo metálico concreto. En estas u otras realizaciones, la concentración de la sal de cobre en la primera disolución se calcula para proporcionar al soporte, tras el secado, una concentración de metal de cobre menor que un 6,5, en otras realizaciones menor que un 5,5 y en otras realizaciones menor que un 5,0% en peso de metal de cobre, basado en el peso total de la composición de catalizador. En una o más realizaciones, la concentración de la sal de cobre en la primera disolución se calcula para proporcionar al soporte, tras el secado, una concentración de metal de cobre de un 2,5 a un 6, en otras realizaciones de un 3,3 a un 5,5 y en otras realizaciones de un 4,0 a un 5,0% en peso de metal de cobre, basado en el peso total de la composición de catalizador. Dicho de otra forma, lo anterior representa el(los) % en peso de cobre sobre el soporte seco, tras la primera etapa de impregnación.

35 En una o más realizaciones, la concentración de la sal de metal alcalino en la primera disolución se calcula para proporcionar al soporte, tras el secado, una concentración de metal alcalino mayor que un 0,25, en otras realizaciones mayor que un 0,5, en otras realizaciones mayor que un 1,0 y en otras realizaciones mayor que un 1,05% en peso de metal alcalino, basado en el peso total de la composición de catalizador, que como se ha descrito anteriormente incluye el soporte de catalizador, metales, y ligando o contra aniones asociados a cualquier aditivo metálico concreto. En estas u otras realizaciones, la concentración de la sal de metal alcalino en la primera disolución se calcula para proporcionar al soporte, tras el secado, una concentración de metal alcalino menor que un 1,6, en otras realizaciones menor que un 1,5 y en otras realizaciones menor que un 1,4, y en otras realizaciones menor que un 1,3% en peso de metal alcalino, basado en el peso total de la composición de catalizador. En una o más realizaciones, la concentración de la sal de metal alcalino en la primera disolución se calcula para proporcionar al soporte, tras el secado, una concentración de metal alcalino de un 0,25 a un 1,6, en otras realizaciones de un 0,5 a un 1,5 y en otras realizaciones de un 1,0 a un 1,4, en otras realizaciones de un 1,05 a un 1,3% en peso de metal alcalino, basado en el peso total de la composición de catalizador. El(los) % en peso anterior(es) está(n) basado(s) en el uso de potasio como metal alcalino; donde el potasio está sustituido por otro metal alcalino, el(los) % en peso anterior(es) se ajusta(n) para la diferencia de peso elemental de metal alcalino diferente, manteniendo el equivalente molar con respecto a los moles de potasio presentes en cualquier % en peso concreto. Dicho de otra forma, lo anterior representa el(los) % en peso de metal alcalino sobre el soporte seco, tras la primera etapa de impregnación.

50 En una o más realizaciones, la concentración de la sal de metal alcalino térreo en la primera disolución se calcula para proporcionar al soporte, tras el secado, una concentración de metal alcalino térreo mayor que un 0,5, en otras realizaciones mayor que un 0,7, en otras realizaciones mayor que un 0,85 y en otras realizaciones mayor que un 1,0% en peso de metal alcalino térreo, basado en el peso total de la composición de catalizador, que como se ha descrito anteriormente incluye el soporte de catalizador, metales, y ligando o contra aniones asociados a cualquier aditivo metálico concreto. En estas u otras realizaciones, la concentración de la sal de metal alcalino térreo en la primera disolución se calcula para proporcionar al soporte, tras el secado, una concentración de metal alcalino térreo menor que un 2,5, en otras realizaciones menor que un 2,0 y en otras realizaciones menor que un 1,7, y en otras realizaciones menor que un 1,5% en peso de metal alcalino térreo, basado en el peso total de la composición de catalizador. En una o más realizaciones, la concentración de sal de metal alcalino térreo en la primera disolución se calcula para proporcionar al soporte, tras el secado, una concentración de metal alcalino térreo de un 0%. En una o más realizaciones, la concentración de la sal de metal alcalino térreo en la primera disolución se calcula para proporcionar al soporte, tras el secado, una concentración de metal alcalino térreo de un 0,5 a un 2,5, en otras realizaciones de un

0,7 a un 2,0 y en otras realizaciones de un 0,85 a un 1,7, en otras realizaciones de un 1,0 a un 1,5% en peso de metal alcalino, basado en el peso total de la composición de catalizador. El(los) % en peso anterior(es) está(n) basado(s) en el uso de magnesio como metal alcalino térreo; donde el magnesio está sustituido por otro metal alcalino térreo, el(los) % en peso anterior(es) se ajusta(n) para la diferencia de peso elemental de metal alcalino térreo diferente, manteniendo el equivalente molar con respecto a los moles de magnesio presentes en cualquier % en peso concreto. Dicho de otra forma, lo anterior representa el(los) % en peso de metal alcalino térreo sobre el soporte seco, tras la primera etapa de impregnación.

En una o más realizaciones, la concentración de la sal de metal de transición en la primera disolución se calcula para proporcionar al soporte, tras el secado, una concentración de metal de transición mayor que un 0, en otras realizaciones mayor que un 0,5, en otras realizaciones mayor que un 0,75 y en otras realizaciones mayor que un 1,0% en peso de metal de transición, basado en el peso total de la composición de catalizador, que como se ha descrito anteriormente incluye el soporte de catalizador, metales, y ligando o contra aniones asociados a cualquier aditivo metálico concreto. En estas u otras realizaciones, la concentración de la sal de metal de transición en la primera disolución se calcula para proporcionar al soporte, tras el secado, una concentración de metal de transición menor que un 2,5, en otras realizaciones menor que un 2,3 y en otras realizaciones menor que un 2,2, y en otras realizaciones menor que un 2,0% en peso de metal de transición, basado en el peso total de la composición de catalizador. En una o más realizaciones, la concentración de la sal de metal de transición en la primera disolución se calcula para proporcionar al soporte, tras el secado, una concentración de metal de transición de hasta un 2,5, en otras realizaciones de un 0,5 a un 2,25 y en otras realizaciones de un 0,75 a un 2,0, y en otras realizaciones de un 1,0 a un 2,0% en peso de metal de transición, basado en el peso total de la composición de catalizador. Dicho de otra forma, lo anterior representa el(los) % en peso de metal de transición sobre el soporte seco, tras la primera etapa de impregnación. El(los) % en peso anterior(es) está(n) basado(s) en el uso de manganeso como metal de transición; donde el manganeso está sustituido por otro metal de transición, el(los) % en peso anterior(es) se ajusta(n) para la diferencia de peso elemental de metal de transición diferente, manteniendo el equivalente molar con respecto a los moles de manganeso presentes en cualquier % en peso concreto.

#### Segunda disolución

En una o más realizaciones, la segunda disolución incluye una sal de cobre, una sal de metal alcalino térreo, opcionalmente una sal de metal de transición y está sustancialmente desprovista de metal alcalino. En una o más realizaciones, la segunda disolución incluye una sal de cobre, una sal de metal alcalino térreo, una sal de metal de transición y está sustancialmente desprovista de metal alcalino. En una o más realizaciones, la segunda disolución incluye una sal de cobre, una sal de metal alcalino térreo y está sustancialmente desprovista de metal alcalino y metal de transición.

En una o más realizaciones, la concentración de la sal de cobre en la segunda disolución se calcula para proporcionar al producto de la primera impregnación, tras el secado, una concentración adicional de metal de cobre mayor que un 1,5, en otras realizaciones mayor que un 2,5, en otras realizaciones mayor que un 3,3, en otras realizaciones mayor que un 3,7, y en otras realizaciones mayor que un 4,0% en peso de metal de cobre, basado en el peso total de la composición de catalizador, que como se ha descrito anteriormente incluye el soporte de catalizador, metales y ligandos o contra aniones asociados al aditivo metálico concreto. En estas u otras realizaciones, la concentración de la sal de cobre en la segunda disolución se calcula para proporcionar al producto de la primera impregnación, tras el secado, una concentración adicional de metal de cobre menor que un 6,5, en otras realizaciones menor que un 5,5 y en otras realizaciones menor que un 5,0% en peso de metal de cobre, basado en el peso total de la composición de catalizador. En una o más realizaciones, la concentración de la sal de cobre en la segunda disolución se calcula para proporcionar al producto de la primera impregnación, tras el secado, una concentración adicional de metal de cobre de un 2,5 a un 6,5, en otras realizaciones de un 3,3 a un 5,5, y en otras realizaciones de un 4,0 a un 5,0% en peso de metal de cobre, basado en el peso total de la composición de catalizador.

La persona experta apreciará que el metal adicional (por ejemplo, cobre adicional) conferido por la segunda etapa de impregnación (es decir, a partir de la segunda disolución) se puede calcular en base al diferencial entre el porcentaje en peso del metal, basado en el peso total de la composición de catalizador tras la primera etapa de impregnación y el porcentaje en peso del metal basado en el peso total de la composición de catalizador tras la segunda etapa de impregnación. Por ejemplo, se asume que el porcentaje en peso de cobre tras la primera etapa de impregnación es de un 4,5% en peso, basado en el peso total de la composición de catalizador tras la primera etapa de impregnación, y que el porcentaje en peso de cobre tras la segunda etapa de impregnación es de un 8,5% en peso, basado en el peso total de la composición de catalizador tras la segunda etapa de impregnación, posteriormente el porcentaje en peso adicional total de cobre proporcionado por la segunda etapa de impregnación es de un 4,0% en peso, basado en el peso total de la composición de catalizador tras la segunda etapa de impregnación.

En una o más realizaciones, la concentración de la sal de metal alcalino térreo en la segunda disolución se calcula para proporcionar al producto de la primera impregnación, tras el secado, con una concentración adicional de metal alcalino térreo mayor que un 0,06, en otras realizaciones mayor que un 0,125, en otras realizaciones mayor que un 0,18, en otras realizaciones mayor que un 0,20, y en otras realizaciones mayor que un 0,22% y en otras realizaciones mayor que un 0,25% en peso de metal alcalino térreo, basado en el peso total de la composición de catalizador, que como se ha descrito anteriormente incluye el soporte de catalizador, metales y ligandos o contra aniones asociados al

aditivo metálico concreto. En estas u otras realizaciones, la concentración de la sal de metal alcalino térreo en la segunda disolución se calcula para proporcionar al producto de la primera impregnación, tras el secado, una concentración adicional de metal alcalino térreo menor que un 1,5, en otras realizaciones menor que un 1,3 y en otras realizaciones menor que un 1,0% en peso de metal alcalino térreo, basado en el peso total de la composición de catalizador. En una o más realizaciones, la concentración de la sal de metal alcalino térreo en la segunda disolución se calcula para proporcionar al producto de la primera impregnación, tras el secado, una concentración adicional de metal de metal alcalino térreo de un 0,06 a un 1,5, en otras realizaciones de un 0,18 a un 1,3, y en otras realizaciones de un 0,25 a un 1,0% en peso de metal alcalino térreo, basado en el peso total de la composición de catalizador. El(los) % en peso anterior(es) está(n) basado(s) en el uso de magnesio como metal alcalino térreo; donde el magnesio está sustituido por otro metal alcalino térreo, el(los) % en peso anterior(es) se ajusta(n) para la diferencia de peso elemental de metal alcalino térreo diferente, manteniendo el equivalente molar con respecto a los moles de magnesio presentes en cualquier % en peso concreto.

En una o más realizaciones, se cuantifica la cantidad de metal alcalino térreo impartida en la segunda etapa de impregnación (es decir, a partir de la segunda disolución), ya sea sola o en combinación con los parámetros explicados anteriormente, en base a la cantidad de cobre proporcionada por la segunda etapa de impregnación. Dicho de otra forma, se puede definir la invención en base a la relación molar de metal alcalino térreo (por ejemplo, magnesio) con respecto a cobre añadido en la segunda etapa de impregnación. En una o más realizaciones, la relación molar de alcalino térreo (por ejemplo, magnesio) con respecto a cobre añadido en la segunda etapa de impregnación es mayor que 0,19, en otras realizaciones mayor que 0,22, en otras realizaciones mayor que 0,24, en otras realizaciones mayor que 0,26 y en otras realizaciones mayor que 0,28. En una o más realizaciones, la relación molar de alcalino térreo con respecto a cobre añadido en la segunda etapa de impregnación es de 0,20 a 0,50, en otras realizaciones de 0,22 a 0,45, en otras realizaciones de 0,24 a 0,40, y en otras realizaciones de 0,26 a 0,36.

En una o más realizaciones, la concentración de la sal de metal de transición en la segunda disolución se calcula para proporcionar al producto de la primera impregnación, tras el secado, una concentración de metal de transición mayor que un 0, en otras realizaciones mayor que un 0,5, en otras realizaciones mayor que un 0,75 y en otras realizaciones mayor que un 1,0% en peso de metal de transición, basado en el peso total de la composición de catalizador, que como se ha descrito anteriormente incluye el soporte de catalizador, metales, y ligando o contra aniones asociados a cualquier aditivo metálico concreto. En estas u otras realizaciones, la concentración de la sal de metal de transición en la segunda disolución se calcula para proporcionar al producto de la primera impregnación, tras el secado, una concentración de metal de transición menor que un 2,5, en otras realizaciones menor que un 2,3 y en otras realizaciones menor que un 2,2, y en otras realizaciones menor que un 2,0% en peso de metal de transición, basado en el peso total de la composición de catalizador. En una o más realizaciones, la concentración de la sal de metal de transición en la segunda disolución se calcula para proporcionar al producto de la primera impregnación, tras el secado, una concentración de metal de transición de hasta un 2,5, en otras realizaciones de un 0,5 a un 2,25 y en otras realizaciones de un 0,75 a un 2,0 y en otras realizaciones de un 1,0 a un 2,0% en peso de metal de transición, basado en el peso total de la composición de catalizador. El(los) % en peso anterior(es) está(n) basado(s) en el uso de manganeso como metal de transición; donde el manganeso está sustituido por otro metal de transición, el(los) % en peso anterior(es) se ajusta(n) para la diferencia de peso elemental de metal de transición diferente, manteniendo el equivalente molar con respecto a los moles de manganeso presentes en cualquier % en peso concreto.

Como se ha descrito anteriormente, la segunda disolución está sustancialmente desprovista de metal alcalino. Esto incluye, por definición, estar sustancialmente desprovisto de metal alcalino y cualesquiera sales u otros compuestos que incluyan un metal alcalino. Sustancialmente desprovisto, tal y como se usa con respecto al metal alcalino incluye la cantidad o menos de metal alcalino que no tendría un impacto apreciable en el catalizador sobre soporte, especialmente con respecto a la práctica de la presente invención. Esto incluye el requisito de que la cantidad de metal alcalino en la segunda disolución sea menor que la cantidad que tendría un impacto negativo sobre la adhesividad del catalizador sobre soporte producido de acuerdo con la presente invención. En una o más realizaciones, la segunda disolución está desprovista de metal alcalino. En una o más realizaciones, la concentración de cualquier metal alcalino, o sal de metal alcalino, en la segunda disolución es menor que la cantidad que proporcionaría al soporte, tras el secado, una concentración adicional de metal alcalino de un 0,5, en otras realizaciones un 0,3, en otras realizaciones un 0,1 o en otras realizaciones un 0,05% en peso de metal alcalino.

Como se ha descrito anteriormente, en determinadas realizaciones, la segunda disolución está sustancialmente desprovista de metal de transición. Esto incluye, por definición, estar sustancialmente desprovisto de metal de transición y cualesquiera sales u otros compuestos que incluyan un metal de transición. Sustancialmente desprovisto, tal y como se usa con respecto al metal de transición, incluye la cantidad o menos de metal de transición que no tendría un impacto apreciable en el catalizador sobre soporte, especialmente con respecto a la práctica de la presente invención. En una o más realizaciones, la segunda disolución está desprovista de metal de transición. En una o más realizaciones, la concentración de cualquier metal de transición, o sal de metal de transición, en la segunda disolución de determinadas realizaciones es menor que la cantidad que proporcionaría al soporte, tras el secado, una concentración adicional de metal de transición de un 0,5, en otras realizaciones un 0,3, en otras realizaciones un 0,1 o en otras realizaciones un 0,05% en peso de metal de transición.

#### **Aplicabilidad industrial**

En una o más realizaciones, las composiciones de catalizador de la presente invención se usan en los procesos de oxiclорación para convertir etileno en 1,2-dicloroetano. Estos procesos se conocen como divulgados en la patente de Estados Unidos N°. 5.292.703 y las Solicitudes de patente de Estados Unidos Nos. 2009/0054708, 2009/0298682, 2010/0274061, 2006/0129008, y 2004/0192978. En una o más realizaciones, el proceso emplea un reactor de lecho fluido. En realizaciones particulares, el proceso emplea un reactor de lecho con deflectores.

En una o más realizaciones, el catalizador de oxiclорación de la presente invención se puede usar ventajosamente en procesos de oxiclорación donde la relación molar de oxígeno con respecto a ácido clorhídrico ( $O_2/2HCl$ ) se aproxima a la tasa de alimentación estequiométrica de 0,5. En una o más realizaciones, el proceso opera a una relación molar de oxígeno con respecto a ácido clorhídrico ( $O_2/2HCl$ ) menor que 0,9, en otras realizaciones menor que 0,7, en otras realizaciones menor que 0,64, en otras realizaciones menor que 0,62, en otras realizaciones menor que 0,58, en otras realizaciones menor que 0,57, en otras realizaciones menor que 0,56, en otras realizaciones menor que 0,55, en otras realizaciones menor que 0,54, en otras realizaciones menor que 0,53, en otras realizaciones menor que 0,52, en otras realizaciones menor que 0,51, en otras realizaciones menor que 0,50, en otras realizaciones menor que 0,48, en otras realizaciones menor que 0,46 y en otras realizaciones menor que 0,44 sin volverse negativamente adhesivo.

El presente proceso se puede llevar a cabo como proceso de una vez en el que se purga o se elimina cualquier etileno que no haya reaccionado, o en un proceso con reciclaje en el que se recicla el etileno que no haya reaccionado de nuevo al interior del reactor. En el proceso de reciclaje, la relación de HCl con respecto a etileno tiende a ser menor que 2, mientras que en un proceso de una vez se tiende a un valor que se aproxima o está cercano a 2, dando como resultado un intervalo de operación molar de HCl con respecto a etileno de aproximadamente 1 a aproximadamente 2.

Las composiciones de catalizador de la invención son catalizadores altamente eficaces para la oxiclорación de etileno hasta EDC. Las temperaturas del proceso de reacción varían de aproximadamente 170°C a aproximadamente 260°C, de aproximadamente 180°C a aproximadamente 250°C, y más específicamente de aproximadamente 190°C a aproximadamente 240°C. Las presiones de reacción varían de presión atmosférica a un valor tan elevado como aproximadamente 200 psig (1,38 MPa). Los tiempos de contacto en la catálisis de lecho fluido y lecho fijo pueden variar de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 50 segundos (el tiempo de contacto se define en la presente memoria como la relación de volumen de reactor ocupado por el catalizador con respecto al caudal volumétrico de los gases de alimentación a la temperatura de control del reactor y la presión superior) y más preferentemente son de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 35 segundos. La relación de etileno, HCl y reaccionantes de oxígeno, basándose en los moles de HCl alimentado al reactor, varía de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 2,0 moles de etileno y de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,9 moles de oxígeno por cada 2,0 moles de HCl. Tal como se ha mencionado anteriormente, los procesos modernos de oxiclорación pretenden operar dentro de la relación estequiométrica de aproximadamente 1 a aproximadamente 2 moles de HCl con respecto a 1 mol de etileno.

Tabla I: Composición Total

Metal	Bajo valor de moles por kg de catalizador	Alto valor de moles por kg de catalizador	Bajo valor de % en peso	Alto valor de % en peso
Alcalino (% en peso basado en K)				
Realización 1	0,06	0,41	0,25	1,6
Realización 2	0,13	0,38	0,50	1,5
Realización 3	0,26	0,36	1,00	1,4
Realización 4	0,27	0,33	1,05	1,3
Alcalino térreo (% en peso basado en Mg)				
Realización 1	0,10	1,23	0,25	3,0
Realización 2	0,21	1,03	0,50	2,5
Realización 3	0,31	0,93	0,75	2,25
Realización 4	0,41	0,82	1,0	2,0
Metal de transición (% en peso basado en Mn)				
Realización 1	0,00	0,46	0,00	2,5
Realización 2	0,04	0,45	0,20	2,45
Realización 3	0,07	0,43	0,40	2,35
Realización 4	0,09	0,42	0,50	2,3
Realización 5	0,14	0,40	0,75	2,2
Realización 6	0,18	0,36	1,0	2,0

Tabla II - Primera Disolución

Metal	Bajo valor de moles por kg de catalizador	Alto valor de moles por kg de catalizador	Bajo valor de % en peso	Alto valor de % en peso
Alcalino (% en peso basado en K)				
Realización 1	0,06	0,41	0,25	1,6
Realización 2	0,13	0,38	0,5	1,5
Realización 3	0,26	0,36	1,0	1,4
Realización 4	0,27	0,33	1,05	1,3
Alcalino térreo (% en peso basado en Mg)				
Realización 1	0,21	1,03	0,5	2,5
Realización 2	0,29	0,82	0,7	2,0
Realización 3	0,35	0,7	0,85	1,7
Realización 4	0,41	0,62	1,0	1,5
Metal de transición (% en peso basado en Mn)				
Realización 1	0	0,46	0	2,5
Realización 2	0,04	0,45	0,20	2,45
Realización 3	0,07	0,43	0,40	2,35
Realización 4	0,09	0,42	0,5	2,3
Realización 5	0,14	0,40	0,75	2,2
Realización 6	0,18	0,36	1,0	2,0

Tabla III - Segunda Disolución

Metal	Bajo valor de moles por kg de catalizador	Alto valor de moles por kg de catalizador	Bajo valor de % en peso	Alto valor de % en peso
Alcalino térreo (% en peso basado en Mg)				
Realización 1	0,02	0,62	0,06	1,5
Realización 2	0,05		0,125	
Realización 3	0,07	0,53	0,18	1,3
Realización 4	0,10	0,41	0,25	1,0
Metal de transición (% en peso basado en Mn)				
Realización 1	0	0,46	0	2,5
Realización 2	0,04	0,45	0,20	2,45
Realización 3	0,07	0,43	0,40	2,35
Realización 4	0,09	0,42	0,5	2,3
Realización 5	0,14	0,40	0,75	2,2
Realización 6	0,15	0,36	1,0	2,0

Con el fin de demostrar la práctica de la presente invención, se han preparado y sometido a ensayo los siguientes ejemplos. No obstante, los ejemplos no deberían interpretarse como limitantes del alcance de la invención. Las reivindicaciones sirven para definir la invención.

### Ejemplos

Se preparan catalizadores por medio de impregnación de un soporte de alúmina con una disolución acuosa de los cloruro metálicos deseados usando un proceso de impregnación de dos etapas, con la excepción del Ejemplo Comparativo 1, que se prepara usando una impregnación de etapa individual. La disolución de cloruro metálico se añade al soporte de alúmina a medida que se rota y se agita en un plato cerámico. Cada impregnación se lleva a cabo a temperatura ambiente. Después de cada impregnación, el plato cerámico que contiene el catalizador se coloca sobre un baño de vapor para la fase inicial de secado (aproximadamente de 4 a 6 horas) y posteriormente se calienta hasta 180°C para la fase final de secado (hasta 16 horas).

El soporte de alúmina para el primer conjunto de Muestras (es decir, Muestras Comparativas 1-3 y Muestras de la

Invencción 1 y 3-6) se adquiere con el nombre comercial Catalox SCCa 25/200 (Sasol), que se caracteriza por un volumen de poros de 0,40-0,50 ml/g, un área superficial de 180-210 m<sup>2</sup>/g, una distribución de tamaño de partícula en la que un 0%-10% de las partículas son más pequeñas que 22 µm, y un 905-100% de las partículas son menores que 125 µm. El soporte de alúmina para la Muestra de la Invencción 2 se adquiere bajo el nombre comercial Puralux SCCa 30/200 (Sasol), que se caracteriza por un volumen de poros de 0,40-0,50 ml/g, un área superficial de 180-210 m<sup>2</sup>/g, una distribución de tamaño de partícula en la que un 0%-10% de las partículas son menores que 22 µm y un 905-100% de las partículas son menores que 125 µm. El volumen de cada disolución empleada corresponde a un 90-115% del volumen de poros del soporte.

Se preparan las disoluciones acuosas por medio del empleo de una o más de las siguientes sales metálicas: CuCl<sub>2</sub>· 2 H<sub>2</sub>O, KCl, MgCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O, MnCl<sub>4</sub>·4 H<sub>2</sub>O. La Tabla IV proporciona los detalles para el metal depositado sobre el soporte para cada catalizador de muestra, y la persona experta puede, sin cálculo o experimentación excesivos, determinar la cantidad de sal metálica objeto de adición a una disolución concreta con el fin de lograr la carga metálica deseada. Por ejemplo, el Ejemplo Comparativo 3, que se prepara por medio de impregnación de dos etapas, incluye la preparación de una primera disolución por medio de combinación de 9,73 g de CuCl<sub>2</sub>, 2,48 g de KCl, 5,72 g de MgCl<sub>2</sub> y 1,79 g de MnCl<sub>4</sub>, y disolución de la misma en agua para lograr 34,3 ml de agua (cantidad que incluye 9,76 g de agua de hidratación asociada a las sales). Esta disolución se combina con 80,28 g de alúmina. Tras el secado, el catalizador terminado, tras la primera etapa de impregnación, incluye el metal proporcionado en la Tabla IV, con la consideración de que todos los metales se adhieren al soporte. Tras la primer impregnación, se prepara una segunda disolución combinando 9,94 g de CuCl<sub>2</sub> y 1,37 g de MgCl<sub>2</sub> y disolviendo la misma en agua para lograr 37,9 ml de agua (que incluye 4,22 g de agua de hidratación asociada a las sales). La presente disolución se combina con 88,68 g de composición de catalizador a partir de la primera etapa, y posteriormente se seca para proporcionar 100 g de muestra de composición de catalizador que tiene el metal adherido a la misma, como se presenta en la Tabla IV; es decir, 100 g de composición de catalizador terminado incluyeron 8,78 g de Cu, 1,15 g de K, 1,64 g de Mg y 0,44 g de Mn, basado en el peso de metal asociado con las correspondientes sales adheridas o absorbidas.

La Tabla IV también proporciona la cantidad de metal incluido en la disolución empleada para la segunda impregnación, así como también la relación molar de Mg con respecto a Cu añadida en la segunda etapa de impregnación. Con referencia de nuevo al Ejemplo Comparativo 3, la persona experta apreciará que 9,94 g de CuCl<sub>2</sub> corresponde a 4,7 g de Cu y 1,37 g de MgCl<sub>2</sub> corresponde a 0,35 g de Mg. Estas cantidades proporcionan una relación molar de Mg con respecto a Cu de 0,19 (es decir, 0,0144/0,0740).

Aún más, la Tabla IV proporciona la cantidad de metal añadido proporcionada por la segunda etapa de impregnación. Coherente con la explicación proporcionada anteriormente, la presente cantidad se calcula en base al diferencial entre el porcentaje en peso de metal presente en el soporte tras la primera etapa de impregnación y el porcentaje en peso de metal presente en el soporte tras la segunda etapa de impregnación y representado como el porcentaje en peso de cantidad añadida en base al peso total de composición de catalizador terminado. Por ejemplo, y con referencia de nuevo al Ejemplo Comparativo 3, la cantidad de Cu presente dentro de la composición de catalizador tras la primera etapa de impregnación es de un 4,6% en peso, y la cantidad de Cu presente en la composición de catalizador tras la segunda etapa de impregnación es de un 8,78% en peso, y por tanto el diferencial es de un 4,18% en peso, basado en el peso total de la composición total de catalizador terminado.

Se emplea un reactor a escala de laboratorio para analizar la utilidad de cada composición de catalizador. El reactor a escala de laboratorio incluye un reactor de vidrio tubular con un área de corte transversal de 2,78 cm<sup>2</sup>. El reactor se opera a presión atmosférica y se rellena con una cantidad de catalizador que se traduce en una altura de lecho fluidizado de 20 ± 1,0 cm. El gas de alimentación incluyó 6,96 mmoles/minuto de N<sub>2</sub>, 4,87 mmoles/minuto de etileno, 5,32 mmoles/minuto de HCl y una relación molar de alimentación variable de O<sub>2</sub> con respecto a 2HCl que varía de 0,6 a por debajo de 0,46. Se mide la temperatura de reacción con un termopar centrado en el lecho fluidizado y se regula a la mitad del calentamiento eléctrico externo. Se mide HCl en la alimentación en el gas de producto por medio de valoración. Se miden N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>x</sub> e hidrocarburos clorados por medio de GC (HP 6890 Series; Tipos de columna - 1) columna capilar de vidrio Vocol (60 metros; 0,75 mm de diámetro interno; 1,5 micrómetros de espesor de película. 2) Columna 80/100 Porapak N (3,66 metros x 0,32 cm (12 pies x 1/8 pulgada), acero inoxidable). 3) Tamiz molecular 60/80, 5 angstrom (1,83 metros x 0,32 cm (6 pies x 1/8 pulgada)); Detectores - 2 TCD. Detector B (columna Vocol) Detector A (tamiz molar/Porapak); se usa un TCD para detectar gases ligeros, tales como O<sub>2</sub>; N<sub>2</sub> y CO procedentes de la columna de tamiz molecular, y gases pesados, tales como CO<sub>2</sub> y etileno así como también hidrocarburos clorados ligeros tales como cloruro de vinilo y cloruro de etilo procedentes de la columna Porapak. Se usa un segundo TCD para detectar el resto de hidrocarburos clorados pesados procedentes de la columna Vocol partiendo con cloroformo, incluyendo EDC y otros subproductos clorados pesados).

En base a los datos analíticos y cantidades de gas de alimentación, se calculan la conversión de HCl, la conversión de etileno, la selectividad de EDC y la selectividad de los diferentes subproductos clorados y oxidados. Se evalúa la resistencia a la adherencia rebajando gradualmente la relación de oxígeno con respecto a 2HCl a una temperatura de operación concreta hasta el punto en el que aparecen aglomeraciones visuales del catalizador, fluctuaciones de presión diferencial o cambios repentinos de selectividad. Más específicamente, la observación de adhesividad del catalizador se logra tanto visualmente como a través de medición del cambio de disminución de presión a través del lecho fluidizado usando un dispositivo de medición de presión diferencial. En condiciones típicas no adherentes o de fluidización, el catalizador se mueve libre y suavemente en el reactor con una velocidad de salida de gas efluente

bastante constante en la que las cavidades o burbujas observadas en el lecho son de diámetro pequeño y mínimas en cuanto a cantidad. La observación visual corresponde a una presión diferencial medida que contiene muy poco ruido o fluctuación en el valor de presión diferencial que se observa durante condiciones de fluidización buenas o no-adherentes.

- 5 A medida que el catalizador se vuelve adherente, aumenta la altura de lecho fluido hasta un 10% de la altura de lecho normal antes del fallo de fluidización o la aparición de adhesividad de catalizador intensa. En el momento del fallo, la precompresión del lecho de catalizador se aprecia cuando se forman grandes cavidades y el catalizador ya no fluidiza bien sino que muestra aglomeración o agrupación de partículas. Adicionalmente, el diferencial de presión observado a través del lecho fluido se vuelve inestable dando como resultado oscilaciones más grandes de lo normal con respecto a cuando se opera en condiciones no adherentes. Un lectura típica de presión diferencial puede variar en +/- 1 mbar en condiciones de operación no adherentes. Esta lectura de presión con "bajo ruido" se refiere a una buena fluidización o condiciones de operación no adherentes. Cuando la lectura de presión diferencial varía coherentemente en más que +/- 3 mbar, esta condición de "alto brillo" representa el punto de escasa fluidización o adhesividad del catalizador.

Tabla IV

Muestra N.º	Comparativo			Invencción					
	1	2	3	1	2*	3	4	5	6
Composición Objetivo (Etapa 1)									
Cu (% en peso)	8,7	4,3	4,6	4,2	4,2	4,6	4,4	4,6	4,5
K (% en peso)	0,03	1,1	1,3	1,11	1,11	1,2	1,2	1,3	1,25
Mg (% en peso)	1,15	1,3	1,46	1,31	1,30	1,5	1,2	1,46	1,3
Mn (% en peso)	0,2	0,8	0,5	0,8	0,8	0,5	0,6	0,5	1,0
Composición Objetivo (Etapa 2)									
Cu (% en peso)	—	1,81	4,7	4,2	4,2	4,6	4,7	4,7	4,7
Mg (% en peso)	—	—	0,35	0,4	0,4	0,45	0,5	0,5	0,5
Mg:Cu (Relación Molar)	N/A	N/A	0,19	0,25	0,25	0,26	0,28	0,28	0,28
Composición Total (Terminada)									
Cu (% en peso)	8,7	5,95	8,78	7,96	7,96	8,67	8,58	8,75	8,66
K (% en peso)	0,03	1,06	1,15	0,99	0,99	1,06	1,06	1,15	1,10
Mg (% en peso)	1,15	1,25	1,64	1,57	1,56	1,78	1,56	1,79	1,65
Mn (% en peso)	0,2	0,77	0,44	0,72	0,72	0,44	0,52	0,44	0,88
Metal Añadido									
Cu (% en peso)	N/A	1,65	4,18	3,76	3,76	4,07	4,18	4,15	4,16
Mg (% en peso)	N/A	N/A	0,18	0,26	0,26	0,28	0,36	0,33	0,35
Resultados Experimentales									
Adhesividad (Y/N)	Y	Y	Y	N	N	N	N	N	N
Alcanza o supera un 99,5% de Conversión de HCl y un 98,0% de Selectividad EDC (Y/N)	N	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Alcanza o supera un 99,5% de Conversión de HCl y un 99,0% de Selectividad EDC (Y/N)	N	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Un proceso de oxiclación donde etileno se convierte en 1,2-dicloroetano en presencia de un catalizador de cobre sobre soporte, que comprende la etapa de usar el catalizador sobre soporte preparado por medio de (i) impregnación, en una primera etapa, de un soporte de alúmina con una primera disolución acuosa que incluye cobre y un metal de transición adicional para, de este modo, formar un primer componente de catalizador; e (ii) impregnación, en una etapa posterior, del primer componente de catalizador con una segunda disolución acuosa que incluye cobre y un metal alcalino térreo para, de este modo, formar el catalizador sobre soporte.
- 2.- El proceso de la reivindicación 1, donde el proceso de oxiclación se lleva a cabo dentro de un reactor de flecho fluido.
- 3.- El proceso de la reivindicación 2, donde el reactor de lecho fluido es un reactor de lecho con deflectores.
- 4.- El proceso de la reivindicación 1, donde el catalizador sobre soporte está seleccionado entre (i) de un 5,0 a un 12 por ciento de cobre, (ii) de un 0,25 a un 3,0 por ciento de metal alcalino térreo, y (iii) de un 0,5 a un 2,25 por ciento de metal de transición.
- 5.- El proceso de la reivindicación 1, donde el catalizador sobre soporte incluye de un 0,25 a un 1,6 por ciento de metal alcalino térreo.
- 6.- El proceso de la reivindicación 1, donde el metal alcalino térreo es magnesio.
- 7.- El proceso de la reivindicación 1, donde la primera disolución incluye un metal alcalino y un metal alcalino térreo.
- 8.- El proceso de la reivindicación 7, donde el metal alcalino es potasio.
- 9.- El proceso de la reivindicación 7, donde la segunda disolución acuosa está sustancialmente desprovista de metal alcalino y donde la segunda disolución acuosa incluye una relación molar de metal alcalino térreo con respecto a cobre mayor que 0,19.
- 10.- El proceso de la reivindicación 1, donde el metal de transición adicional es manganeso.
- 11.- Un proceso para producir un catalizador para la oxiclación de etileno hasta 1,2-dicloroetano, comprendiendo el proceso las etapas de:
- (i) impregnar, en una primera etapa, un soporte de alúmina con una primera disolución acuosa que incluye cobre y un metal de transición adicional para, de este modo, formar un primer componente de catalizador; e
- (ii) impregnar, en una etapa posterior, el primer componente de catalizador con una segunda disolución acuosa que incluye cobre y un metal alcalino térreo para, de este modo, formar el catalizador sobre soporte.
- 12.- El proceso de la reivindicación 11, donde la primera disolución incluye además un metal alcalino y un metal alcalino térreo.
- 13.- El proceso de la reivindicación 12, donde la segunda disolución acuosa está sustancialmente desprovista de metal alcalino y donde la segunda disolución acuosa incluye una relación molar de metal alcalino térreo con respecto a cobre mayor que 0,19.
- 14.- El proceso de la reivindicación 1, donde la primera disolución además incluye un metal alcalino y un metal alcalino térreo, y donde la concentración de cualquier metal alcalino, o sal de metal alcalino, en la segunda disolución acuosa es menor que la cantidad que proporcionaría al catalizador de cobre sobre soporte, tras el secado, una concentración adicional de metal alcalino de un 0,5% en peso de metal alcalino.