

CASE 16439-B



333

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "UN METODO PARA PREPARAR 1,2-DICLOROETANO", a favor de la firma estadounidense THE B.F. GOODRICH COMPANY, domiciliada en 230 Park Avenue, NEW YORK (U.S.A.).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Este invento se refiere a un método para preparar 1,2-dicloroetano por oxihidrocloración de etileno, y más particularmente atañe al procedimiento para hacer 1,2-dicloroetano con gran rendimiento y gran pureza, por el paso de una mezcla de
5. ácido clorhídrico gaseoso, un gas que contiene oxígeno, y etileno por un reactor a temperatura de 190°C a 250°C aproximadamente, en el que los gases se hacen reaccionar en presencia de un catalizador que contiene cobre, particularmente un catalizador de cloruro de cobre, a presión de 10 a 50 p.s.i., y
10. luego se mantiene bajo presión hasta que se han separado el



1,2-dicloroetano y el agua.

- Los procedimientos anteriores para hacer 1,2-dicloroetano por reacción de etileno, HCl y un gas que contiene oxígeno, en un sistema de lecho fluido y empleando un catalizador que
5. contiene cobre, sufren todos de algún serie inconveniente, tal como pérdida de catalizador que abarca de 0,5 a 5% por hora de separación, escasa conversión de HCl, que requiere el uso de equipo resistente al HCl y la neutralización del HCl no reaccionado o su recuperación para reciclarlo, tratamiento
10. especial del catalizador para aumentar la conversión de HCl o empleo de grandes excesos de etileno, lo que entonces requiere recuperación o pérdida económica del reactivo; y, por último, en algunos procedimientos, pequeñas cantidades de productos secundarios indeseados son arrastrados con el
15. 1,2-dicloroetano bruto, lo que exige etapas de purificación relativamente caras, si el 1,2-dicloroetano ha de usarse para la preparación de cloruro de vinilo de calidad apta para polimerización.

- El procedimiento de este invento comprende las etapas siguientes:
- 20.

1. Hacer pasar etileno, HCl y un gas que contenga oxígeno por un reactor que contiene un catalizador fluidificado que incluye cloruro cúprico, bajo presión de 10 a 50 p.s.i.g. y a temperatura de unos 200 a 250°C. La relación entre la
25. presión y la temperatura es tal que los vapores salen del reactor a temperatura por encima del punto de rocío.

2. Someter el efluente del reactor a temple caliente bajo presión, con lo cual se condensan prácticamente todo el



HCl sin reaccionar, una gran proporción del cloral formado durante la reacción y algo del agua de la reacción.

3. Extraer los gases de la etapa de temple caliente a temperatura de 70 a 100°C y bajar la temperatura hasta 0-40°C,
5. para condensar el agua que pueda quedar y la mayor parte del 1,2-dicloroetano, mientras que se descargan los gases no condensados, bajo presión controlada.
4. Absorber el 1,2-dicloroetano resultante bajo presión, en un disolvente.
10. 5. Purificar el 1,2-dicloroetano.

La reacción general para convertir el etileno en 1,2-dicloroetano puede anotarse empíricamente como sigue:

15.



- En la reacción, sin embargo, un poco de etileno se convierte en materiales superiores que contienen cloruro y un poco se oxida convirtiéndose en CO y CO₂, y por este motivo se prefiere usar ligeramente más etileno y oxígeno del que se requiere estequiométricamente. Así, por cada dos moles de HCl se suministran de preferencia al reactor de 1,02 aproximadamente
20. a 1,2 moles aproximadamente de etileno y de 0,55 aproximadamente a 0,9 moles aproximadamente de oxígeno, para aumentarmal
 25. máximo la utilización del HCl. Las proporciones molares de etileno, oxígeno y HCl que más se prefieren son 1, 1/0, 8/2, 0.



El catalizador es de preferencia un haluro de cobre, y más particularmente cloruro cúprico, montado en un soporte para contribuir a su fluidificación. Soportes típicos son la sílice, el kieselguhr, la tierra de batán, la arcilla y la alúmina. De estos soportes, se prefiere la alúmina a causa de su resistencia a la atrición, su capacidad de fluidificarse y, sobre todo, a causa de que puede prepararse en la proporción apropiada de tamaños de partículas, lo que es importante para impartir al catalizador características apropiadas de fluidificación a fin de asegurar el contacto adecuado entre el catalizador y los reactivos y también para reducir al mínimo las pérdidas de finos al pasar las partículas finas de catalizador procedentes del reactor. Para la buena fluidificación, es esencial tener por lo menos un 20% del peso del catalizador con diámetro de 45 micras o menos, y preferentemente de 30 a 35% del catalizador debe ser de esta gama de tamaño de partículas. Es deseable limitar la porción con tamaño de partículas inferior a unas 20 micras a no más del 3 a 10% en peso, y el tamaño máximo de partículas no debe exceder de unas 200 micras, siendo deseable que el porcentaje en peso de esta porción no exceda de un 3 a 5%. Un análisis típico del tamaño de partículas para buenos soportes de alúmina para el catalizador son los siguientes:

Alúmina activada del proceso Bayer		
25.	más de 177 micras	4,2%
	149 micras	7,8%
	74 micras	50,1%
	44 micras	29,2%



menos de 44 micras 8,7%.

Una alúmina de este tipo contiene alrededor del 90% de Al_2O_3 , 0,5% de Na_2O y el resto está constituido fundamentalmente por humedad. El material tiene un área superficial de 150 a 250 metros cuadrados por gramo y una cabida de 7,4 libras por galón.

Una alúmina típica en gel microsferoidal, que contiene 96 a 97% de Al_2O_3 mientras el resto es fundamentalmente humedad, con un área superficial de 125 a 200 metros cuadrados por gramo, una cabida de 8 libras por galón y un volumen de poroso de 0,49 a 0,51 cc por gramo, presenta la siguiente gama de tamaños de partículas, en peso:

	más de 80 micras	24%
	40-80 micras	41%
15.	20-40 micras	29%
	menos de 20 micras	6%.

El catalizador se prepara mezclan una solución de haluro de cobre, preferentemente cloruro cúprico, y la cantidad necesaria de soporte, agitando cosa de una hora, filtranuo, secando, a temperatura de 100 a 120°C y cribando con un tamis de 20 mallas (cernido norteamericano). En una formulación representativa, 50,7 libras de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, disueltas en 49,3 libras de agua destilada, se mezclan con 50 libras de la alúmina de tipo Bayer, y luego se filtra, se seca y se criba.

La cantidad de sal de cobre en el catalizador puede variar entre 3,0 y aproximadamente 12% en peso de cobre, pero la gama preferida es de un 3,5 a un 7% en peso. Pueden usarse en el catalizador cantidades mayores del 12% en peso de cobre, pero



no mejoran la rapidez de la reacción y producen mayor tendencia a pegarse en el reactor.

5. En la práctica de este invento, se prepara una mezcla de aire u oxígeno, un diluyente inerte y HCl seco, en proporciones suficientes para proporcionar 0,5 aproximadamente a 1 mol aproximadamente de oxígeno por cada 2 moles de HCl, y se la calienta previamente antes de introducirla en el reactor. Se calienta etileno y se le pasa al reactor. El HCl y el gas que contiene oxígeno se alimentan al reactor por un solo conducto, 10. de modo que la cantidad necesaria de HCl está presente cuando el gas que contiene el oxígeno establece contacto con el etileno.

15. El reactor puede calentarse a la temperatura de la reacción y luego se carga el reactor con la cantidad requerida de catalizador fluidificable de haluro cúprico, que se mantiene en estado fluido durante toda la operación. Para separar de los gases efluentes los finos del catalizador se usan ciclones.

20. Durante la operación, se mantiene en el reactor una temperatura de 190 a 250°C y una presión de 10 a 50 p.s.i. Se emplea un tiempo de contacto de unos 10 a unos 40 segundos. Los reactivos se aportan al reactor en estado seco, y la relación entre presión y temperatura es tal que se excede siempre en el reactor la temperatura del punto de rocío. Actuando por encima de la temperatura del punto de rocío, no existen prácticamente 25. tendencia a que el catalizador se pegue y cree "puntos calientes". Las pruebas han demostrado que en un período de 24 horas no se extrae del reactor en forma de finos más del 0,5% de la carga inicial de catalizador. La falta de líquido en el reactor impide que el catalizador se lixivie y se despren-



da del soporte.

5. Los gases efluentes que salen del reactor pasan a una columna de temple caliente. En esta columna se condensan un poco de agua y prácticamente todos los vestigios de HCl sin reaccionar. La condensación de parte del agua en la columna reduce la temperatura de los gases captados por encima de 70-100°C, pero preferiblemente por encima de 85°C.

10. La corriente que sale de la columna de temple caliente entra en la columna de temple frío. En esta columna se condensan la mayor parte del agua y el 1,2-dicloroetano. El condensado puede decantarse luego para separar la capa acuosa y una capa orgánica. En 1,2-dicloroetano condensado se extrae de la decantadora y se lava y destila.

15. Los gases no condensados que salen de esta columna se pasan a una unidad de absorción. El medio absorbente es de preferencia un hidrocarburo líquido, que disuelve el 1,2-dicloroetano restante y que hierve a temperatura de 100 a 250°C. El disolvente puede ser queroseno, tolueno, compuestos aromáticos clorados líquidos, como el clorobenceno o el clorotolueno, 20. o fracciones de petróleo de punto de ebullición elevado, etc. A causa del coste, se prefiere el queroseno. Los gases no absorbidos, constituidos principalmente por oxígeno sin reaccionar, nitrógeno si se usa aire o, si se usa nitrógeno como diluyente en la reacción, los gases raros del aire, óxido de carbono y 25. CO₂, salen del absorbedor y son descargados como desecho, ya sea por medio de un quemador final, para exonerarlos de los vestigios de absorbente, ya sea a la atmósfera.

La mezcla absorbida de 1,2-dicloroetano en hidrocarburo se pasa a una columna de fraccionamiento. La columna puede actuar



a presión atmosférica, con sobrepresión o con vacío parcial. De ordinario se hace actuar la columna con vacío parcial, generalmente a 3-10 p.s.i.

Los ejemplos que siguen tienen fines ilustrativos y no implican limitaciones de este invento.

E J E M P L O 1.

10. En los ejemplos que siguen se usa un reactor cilíndrico de unos 30 pies de altura, equipado con un ciclón, para recoger los finos de catalizador, y con serpentines refrigeradores.

15. El catalizador se hizo disolviendo 35 libras de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 75 libras de agua, añadiendo 50 libras de polvo microesferoidal de alúmina que tenía la distribución de tamaños de partículas que se ha expuesto antes, mezclando a fondo por una hora aproximadamente, filtrando y secando al aire la torta del filtro a 100-120°C. Luego se cribó el catalizador seco. Este catalizador contenía 10% en peso de cobre.

20. Después de añadir al reactor la cantidad necesaria de catalizador, se calentó previamente a 150°C y se introdujo en el reactor una mezcla de 2 gramos-moles de HCl seco y 0,754 gramos-moles de oxígeno, suministrado en forma de aire. La presión en el reactor se ajustó a unas 35 p.s.i.g. Cuando el lecho de catalizador estuvo apropiadamente fluidificado y se 25. hubo ajustado la temperatura a unos 216°C, se suministró al reactor etileno precalentado a 150°C, en cantidad suficiente para proporcionar 1,116 gramos-moles por cada 2 moles de HCl, y se mantuvo la temperatura del reactor a 126-220°C durante 39 horas.



Los vapores que salen del reactor se pasan a una columna de temple caliente, en la que la temperatura se mantiene a unos 93-94°C, para condensar una parte del agua y disolver en ella una gran cantidad del HCl sin reaccionar, así como 75 a 80% del producto secundario de cloral. Los vapores que salen de la columna de temple caliente se pasan a la columna de temple frío, donde la temperatura baja a 5-10°C, para condensar el 1,2-dicloroetano y el agua restante. Aún durante el inicio el HCl reacciona prácticamente por completo, de modo que el líquido de la columna de temple caliente no necesita neutralización con caústico. El condensado de la columna de temple frío se pasa a una decantadora y se lava con agua. Los vapores de la columna de temple frío se pasan a un absorbedor que contiene queroseno como fluido absorbente. El queroseno, con los materiales orgánicos absorbidos, se pasa a una columna fraccionadora, para destilar el 1,2-dicloroetano. Se condensan los vapores procedentes de la columna fraccionadora y luego se envía el 1,2-dicloroetano a una decantadora y por último a un recipiente para lavado adicional y/o neutralización, si es preciso. Se recogen las lavazas y se extrae de ellas, en una columna, el 1,2-dicloroetano, que luego se purifica todavía y se seca si es necesario.

Con este procedimiento se convirtieron el 99,92% del HCl y el 90,0% del etileno y se obtuvieron rendimiento de 1,2-dicloroetano del 99,01%, en relación al HCl convertido, y del 93,95% en relación al etileno convertido. El 1,2-dicloroetano producido tenía una pureza del 99,53%. La productividad de 1,2-dicloroetano fue de 9,75 libras/pie cúbico de la capacidad del reactor. Se formaron solamente muy peque-



ñas cantidades de productos secundarios clorados. Estos incluían: 0,002% de cloruro de vinilo, 0,042% de cloruro de etilo, 0,002% de trans-1,2-dicloroetileno, 0,002% de dicloroetano, 0,101% de una mezcla de cloroformo y cis-1,2-dicloroetileno, 0,010% de tricloroetileno, 0,037% de cloral, 0,190% de 1,1,2-tricloroetano, 0,014% de tetracloroetileno y 0,009% de una mezcla de 1,2,3-tricloropropano y tetracloroetano.

5. Con este mismo catalizador se efectuó una serie de pruebas adicionales. Los datos obtenidos figuran en la Tabla I.



T A B L A I

	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	
Horas de la prueba	84m	16	24	48	
Temperatura en °C	217-224	220	225	226	
Presión en p.s.i.g.	36	18.5	36.4	36.0	
5. Pureza media del EDC+	99.08	99.04	99.03	98.93	
<u>Proporción de la alimentación</u>					
	C ₂ H ₄	1.167	1.220	1.24	1.254
10.	HCl	2.00	2.00	2.00	2.00
	O ₂	.808	.73	.76	.846
	Productividad de EDC en libras/ hora/pie cúbico	9.69	10.3	10.82	9.55
<u>Conversión</u>					
15.	HCl	99.91	98.68	99.82	99.2
	C ₂ H ₄	87.54	81.97	87.33	81.71
	O ₂	92.74	60.29	76.04	82.13
<u>Rendimiento</u>					
20.	HCl	98.77	98.90	98.73	98.68
	C ₂ H ₄	92.09	97.50	90.77	95.151
	O ₂	64.15	100	84.80	70.41
25.	+EDC = 1,2-dicloroetano				



Estos datos demuestran que por el procedimiento de este invento pueden obtener excelente conversión y rendimiento de 1,2-dicloroetano de grandísimo pureza y productividad inusitadamente alta por pie cúbico de espacio del reactor, en una gama muy amplia de presiones y tiempos de contacto.

E J E M P L O 2.

10. En esta serie de ensayos, el catalizador contenía alrededor de 10% de cobre sobre un soporte de alúmina del proceso Bayer que tenía la distribución de tamaños de partículas que se ha descrito antes. Para preparar este catalizador, se disuelven 50,7 libras de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 49,3 libras de agua desmineralizada y se añaden 50 libras de la alúmina. Se mezcla la lechada
15. durante una hora y luego se filtra, se seca a 100-120°C y se criba. La diferencia en la cantidad de CuCl_2 que se necesita en comparación con la indicada en el Ejemplo 1 se debe a la gran área superficial por unidad de peso de la alúmina del proceso Bayer.
20. Las etapas de procedimiento empleadas en estos ensayos son las mismas que se han expuesto ya en el Ejemplo 1. Los datos obtenidos en estos ensayos se reseñan en la Tabla 2.



T A B L A 2.

NUMERO DE LA PRUEBA

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
Horas de la prueba	24	40	24	24
Temperatura en °C	220	221	227	220
5. Presión en p.s.i.g.	35	35	35	35
Pureza media del EDC	98.83	99.13	99.13	98.76
<u>Proporción de la alimentación</u>				
10. C ₂ H ₄	1.02	1.07	1.09	1.091
HCl	2.00	2.00	2.00	2.00
O ₂	.74	.74	.74	.752
Productividad de EDC en libras/hora/pie cúbico	11.41	10.43	11.50	12.44
<u>Conversión</u>				
15. HCl	99.32	99.03	99.2	99.17
C ₂ H ₄	93.26	98.17	98.13	97.40
O ₂	--	98.84	98.96	98.71
<u>Rendimiento</u>				
20. HCl	98.68	97.57	96.22	96.86
C ₂ H ₄	85.92	87.18	88.86	88.81



Estos datos demuestran que, aún con un exceso muy bajo de etileno sobre la cantidad estequiométrica, pueden obtenerse buenos rendimientos de 1,2-dicloroetano de gran pureza.

Aunque el invento se ha descrito con referencia a ciertos

5. ejemplos específicos, debe entenderse que también es factible dentro de los límites de las variables mencionadas. La gama más deseable de temperatura es de 220-240°C, y la temperatura de operación predilecta es la de 220 a 225°C. Por debajo de 220°C, existe tendencia a que se produzcan cantidades ligeramente mayores de cloruro de etilo. Por encima de 240°C, se forman mayores cantidades de etanos más densamente clorados, de modo que 250°C es un límite superior para obtener buenos rendimientos de 1,2-dicloroetano sin cantidades excesivas de contaminantes.

10. A 220-225°C, se obtiene 1,2-dicloroetano de pureza extremadamente alta y la cantidad de 1,2,2-tricloroetano, que forma un azeótropo con el 1,2-dicloroetano y que es extraordinariamente difícil de separar de este último, resulta mínima.

15. La presión preferida es la de 25 a 35 p.s.i.g. A estas presiones, la relación entre temperatura y punto de rocío es óptima para evitar la condensación en el reactor y para obtener la mejor conversión de etileno en 1,2-dicloroetano.

20. Los catalizadores preferidos son los que tienen la gama de tamaños de partículas que se ha definido antes y que llevan impregnados suficiente cloruro cúprico para proporcionar 3,5 a 7% en peso de cobre.



E J E M P L O 3.

El reactor fue el mismo que se ha descrito en los ejemplos anteriores. En cambio, el catalizador contenía de 3,5 a 7% en peso de cobre. El soporte fue, en cada caso, una alúmina microesferoidal. Los resultados de las pruebas figuran en la

5.



Catalizador al 3,5% de cobre

	Temperatura del reactor en °C	232	222	221	217
	Presión del reactor, en p.s.i.g.	35.0	37.0	33.5	35.0
5.	Pureza media del EDC	98.5	99.0	99.0	99.3

Proporción de la alimentación

	C_2H_4	1.06	1.04	1.07	1.08
10.	HCl	2.00	2.00	2.00	2.00
	O_2	0.86	0.85	0.84	0.90

Conversión

15.	HCl	99.3	99.3	97.9	98.6
	C_2H_4	98.6	98.8	97.5	98.1

Eficiencia

20.	HCl	96.8	97.5	96.1	96.9
	C_2H_4	91.0	94.3	90.6	90.1



Catalizador al 7% de cobre

	Temperatura del reactor, en °C	227	223	228	226	227
	Presión del reactor, en p.s.i.g.	35.0	36.0	37.0	35.0	35
5.	Pureza media del EDC	98.8	98.8	99.0	98.9	98.8

Proporción de la alimentación

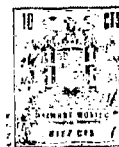
	C ₂ H ₄	1.19	1.12	1.16	1.06	1.09
10.	HCl	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	O ₂	0.88	0.87	0.88	0.89	0.86

Conversión

	HCl	99.7	99.6	97.5	97.1	99.7
15.	C ₂ H ₄	99.4	99.4	97.2	96.8	98.5

Eficiencia

	HCl	98.0	98.1	96.1	95.6	98.1
20.	C ₂ H ₄	82.6	88.1	82.8	90.5	89.5



N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

5. 1. Un método para preparar 1,2-dicloroetano, caracterizado porque consiste en: (1) hacer pasar vapores de etileno, HCl y un gas que contiene oxígeno, en proporción molar de 1,02 a 1,2 moles de etileno y 0,055 moles a 1 mol aproximadamente de oxígeno por cada 2 moles de HCl, por un catalizador fluidificado que contiene cloruro cúprico, a presión de 10-50 p.s.i.g. y temperatura de 200-250°C; (2) templar en caliente, a temperatura de 10. 70-100°C, los gases reaccionados, para condensar un poco de agua y la mayor parte del HCl sin reaccionar; (3) enfriar hasta temperatura de 0 a 40°C el efluente de la etapa de temple caliente, efectuándose las etapas (1) a (3) todas a la presión mencionada, y recuperar el 1,2-dicloroetano.
15. 2. Un método según se define en la reivindicación 1, caracterizado en que la presión es de 25 a 35 p.s.i.g.
20. 3. Un método según se define en la reivindicación 1, caracterizado en que la temperatura de la reacción es de 220 a 240°C.
4. Un método según se define en la reivindicación 1, caracterizado en que la temperatura de la reacción es de 220 a



2252C.

5. Un método según se define en la reivindicación 1, caracterizado en que la proporción de C_2H_4 respecto a O_2 y HCl es de $1, 1/0, 8/2$.
5. 6. Un método según se define en la reivindicación 1, caracterizado en que el catalizador contiene 3,5 a 12% en peso de cobre soportado sobre alúmina.
10. 7. Un método según se define en la reivindicación 6, caracterizado en que el catalizador soportado contiene por lo menos 20% de partículas no mayores de 45 micras de diámetro y a lo sumo 3 a 10% en peso de partículas inferiores a 20 micras, así como a lo sumo 3 a 5% en peso de partículas con diámetro superior a 200 micras.
15. 8. Un método según se define en la reivindicación 7, caracterizado en que el contenido de cobre del catalizador es de 3,5 aproximadamente a 7% aproximadamente, en peso.
20. 9. Un método según se define en la reivindicación 6, caracterizado en que la alúmina es microesferoidal.
10. 10. Un método según se define en la reivindicación 6, caracterizado en que la alúmina se hace por el procedimiento Bayer.
25. 11. Un método según se define en la reivindicación 1, caracterizado en que el gas que contiene oxígeno es el aire.
12. Un método según las reivindicaciones 1 a 11 para preparar 1,2-dicloroetano, caracterizado porque consiste en:



- 1) calentar a 150-200°C una mezcla gaseosa que
2 moles de HCl y 0,75 a 0,8 moles de oxígeno, suministrado en forma de aire;
 - 2) calentar a 150-200°C alrededor de 1,1 moles de
5. etileno por 2 moles de HCl;
 - 3) alimentar separadamente a un reactor la mezcla
definida en 1) y el reactivo definido en 2), a presión
de 25-35 p.s.i.g.;
 - 4) ajustar a 220-225°C la temperatura del reactor;
 - 5) hacer pasar los reactivos por un catalizador
fluidificado que contiene 3,5 a 7%, en peso, de
cobre sobre un soporte de alúmina, siendo tal la dis-
tribución de los tamaños de partículas de dicho cata-
lizador que éste contenga alrededor de 3 a 10%, en
15. peso, de partículas inferiores a 20 micras, 30 a 35%,
en peso, de partículas no mayores de 45 micras y a lo
sumo 3 a 5%, en peso, de partículas de 200 micras;
 - 6) enfriar a 85-95°C, en una etapa de temple calien-
te, los gases efluentes del reactor;
 - 7) enfriar a 0 a 40°C el efluente de la etapa de
temple caliente;
 - 8) lavar con agua el 1,2-dicloroetano, y
25. 9) separar de la fase acuosa el 1,2-dicloroetano.
13. Un método para preparar 1,2-dicloroetano.

302



Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 21 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 24 MAR. 1965

5.

THE B.F.GOODRICH COMPANY

p. a.

JAIME ISERN