



1965

313331

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, residente 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

5. de ácido clorhídrico gaseoso, un gas que contiene oxígeno, y etileno por un reactor a temperatura de 190 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.,

10. y luego se mantienen bajo presión hasta que se han separado

31333 1



el 1,2-dicloroetano y el agua, y se recupera el 1,2-dicloro-
etano.

5. En los procedimientos anteriores para hacer 1,2-dicloro-
etano por reacción de etileno, HCl y un gas que contiene
oxígeno, suelen arrastrarse con/^{el}1,2-dicloroetano bruto
pequeñas cantidades de productos secundarios indeseados,
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 y hace
10. difícil la recuperación de 1,2-dicloroetano con buen rendi-
miento.

El procedimiento de este invento comprende las etapas si-
guientes:

15. 1. Hacer pasar etileno, HCl y un gas que contenga
oxígeno por un reactor que contiene un catalizador fluidi-
ficado 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 presión y la temperatura es tal que los vapores salen
del reactor a temperatura por encima del punto de rocío.
20. 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.
25. 3. Extraer los gases de la etapa de temple caliente a
temperatura de 70-100°C y bajar la temperatura hasta 0-40°C,
para condensar el agua que pueda quedar y la mayor parte del
1,2-dicloroetano.

313331



4. Absorber el 1,2-dicloroetano resultante bajo presión, en un disolvente.

5. Purificar el 1,2-dicloroetano.

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



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 a 1,2 moles aproximadamente de etileno y de 0,55 aproximadamente a 1 mol aproximadamente de oxígeno, para aumentar al 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 atricción, 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

313331

24 M



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,

5. es esencial tener por lo menos un 20% del peso del catalizador con diámetro de 45 micras o menos, y preferentemente 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 al 10% en peso, y el
10. 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%. Análisis típicos del tamaño de partículas para buenos soportes de alúmina para el catalizador son los siguientes:

15.	Alúmina activada del proceso Bayer	
	más de 177 micras	4,2%
	149 micras	7,8%
	74 micras	50,1%
	44 micras	29,2%
20.	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

25. por galón.

Una alúmina típica en gel microesferoidal, que contiene 96 a 97; de Al_2O_3 mientras el resto es fundamentalmente hume-

3-3337



dad, con un área superficial de 125 a 200 metros cuadrados por gramo, una cabida de 8 libras por galón y un volumen de poros de 0,49 a 0,51 cc por gramo, presenta la siguiente gama de tamaños de partículas, en peso:

5.	más de 80 micras	24%
	40 a 80 micras	41%
	20 a 40 micras	29%
	menos de 20 micras	6%.

- El catalizador se prepara mezclando una solución de ha-
10. luro de cobre, preferentemente cloruro cúprico, y la cantidad necesaria de soporte, agitando cosa de una hora, filtrando, secando a temperatura de 100 a 120°C y cribando con un tamiz de 20 mallas (cernido norteamericano). En una formulación representativa, 50,7 libras de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, disueltas en 49,3 libras
15. 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

20. 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.

En el proceso, se prepara y se alimenta al reactor una mezcla de aire u oxígeno, un diluyente inerte y HCl seco, en

25. proporciones suficientes para suministrar 0,5 aproximadamente a 0,9 moles aproximadamente de oxígeno por cada 2 moles de HCl. Se suministra etileno al reactor.

313331

24



El reactor puede estar calentado previamente a la temperatura de reacción y luego se carga con la cantidad requerida de un 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.

5. 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.

10. 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 existe prácticamente tendencia a que el catalizador se pegue y cree "puntas 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 desprenda del soporte.

15. Los gases efluentes que salen del reactor se pasan a una columna de temple caliente, para condensar un poco de agua y el HCl no reaccionado.

20. 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 luego decantarse para separar una capa acuosa y una capa orgánica. El 1,2-dicloroetano condensado se extrae

25.



de la decantadora y se lava.

- Para recuperar el 1,2-dicloroetano resultante, los gases no condensados procedentes de las columnas de temple se alimentan a una unidad de absorción, El medio absorbente es de preferencia un hidrocarburo líquido, que disuelve el 1,2-dicloroetano resultante 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, 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 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 el hidrocarburo se pasa a una columna fraccionadora, para separar el 1,2-dicloroetano. La columna puede actuar a la presión atmosférica, con sobrepresión o con vacío parcial.

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



EJEMPLO 1

En estos ejemplos se usa un reactor cilíndrico de unos 30 pies de altura, equipado con un ciclón, para recoger los finos del catalizador, y con serpentines de refrigeración.

5. El catalizador se hizo disolvente 35 libras de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 75 libras de agua, añadiendo 50 libras de polvo microsferoidal 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 pesonde cobre.

10. 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 $\frac{35}{\text{p.s.i.g.}}$. Cuando el lecho de catalizador estuvo apropiadamente fluidificado y se hubo ajustado la temperatura a unos 216°C, se suministro 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 216-220°C durante 39 horas.

20. 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 el producto secundario de cloral. Los vapores que salen de la co-

25.

- 9 31333 1



lumna de temple caliente se pasan a la columna de temple frio, 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 cáustico. El condensado de la columna de temple frio se pasa a una decantadora y se lava con agua. Los vapores de la columna de temple frio 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. El queroseno destilado se devuelve a la absorbedora. Se condensan los vapores procedentes de la columna de fraccionamiento y se descargan los gases no condensados. El 1,2-dicloroetano se envía luego a una decantadora y por último a un recipiente donde se efectua 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 pequeñas cantidades de productos secundarios clorados.

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

31333



TABLA 1

	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	
Horas de la prueba	84	16	24	48	
Temp. °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
	HCl	2,00	2,00	2,00	2,00
10.	O ₂	,808	,733	,76	,846
	Productividad de EDC en libras/hora/pe cúbico	9,69	10,3	10,82	9,55
<u>Conversión</u>					
	HCl	99,91	98,68	99,82	99,2
15.	C ₂ H ₄	97,54	81,97	87,33	81,71
	O ₂	92,74	60,29	76,04	82,13
<u>Rendimiento</u>					
	HCl	98,77	98,90	98,73	98,68
	C ₂ H ₄	92,09	97,50	90,77	95,51
20.	O ₂	64,15	100	84,80	70,14

+EDC = 1,2-dicloroetano



Estos datos demuestran que por el procedimiento de este invento pueden obtenerse excelente conversión y rendimiento de 1,2-dicloroetano de grandísima pureza y productividad inusitadamente alta por pie cúbico de espacio del reactor, en una

5. gama muy amplia de presiones y tiempos de contacto.

Aunque el invento se ha descrito con referencia a ciertos 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

10. 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

15. rendimientos de 1,2-dicloroetano sin cantidades excesivas de contaminantes.

A 220-225°C, se obtiene 1,2-dicloroetano de pureza extremadamente alta y la cantidad de 1,1,2-tricloroetano, que forma un azeótropo con 1,2-dicloroetano y que es extraordinariamente

20. difícil de separar de este último, resulta mínima.

La presión preferida es la de 25 a 35 p.s.i.g. A estas presiones, la relación entretemperatura 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.

Los catalizadores preferidos son los que tienen la gama

25. de tamaños de partículas que se ha definido antes y que llevan impregnado suficiente cloruro cúprico para proporcionar 3,5% a 7% en peso de cobre.



N O T A

Descrito el objeto 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 0,55 a 1 mol, aproximadamente, de oxígeno por cada 2 moles de HCl, por un catalizador fluidificado que contiene cloruro cúprico, a presión de 10 a 50 p.s.i.g. y a temperatura de 200 a 250°C;
10. (2) templar en caliente hasta temperatura de 70 a 100°C los gases reaccionados, para condensar un poco de agua y la mayor parte de HCl sin reaccionar; (3) enfriar hasta temperatura de 0 a 40°C el efluente de la etapa de temple caliente; (4) absorber en un disolvente orgánico para 1,2-dicloroetano el efluente de la etapa de temple frío, efectuándose
15. las etapas (1) a (4) todas a la misma presión; y (5) separar del absorbente el 1,2-dicloroetano absorbido y recuperar el 1,2-dicloroetano.

20. 2. Un método según se define en la reivindicación 1, caracterizado en que la presión es de 25 a 35 p.s.i.g.

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 285°C.
5. Un método según se define en la reivindicación 1, caracterizado en que la proporción de C_2H_4 a O_2 y HCl es de 1,1/0,8/2.
6. Un método según se define en la reivindicación 1, caracterizado en que el catalizador contiene de 3,5 a 12%, en peso, de cobre soportado en alúmina.
10. 7. Un método según se define en la reivindicación 6, caracterizado en que el catalizador soportado contiene 20% en peso, por lo menos, de partículas no mayores de 45 micras de diámetro, a lo sumo 3 a 10% en peso de partículas inferiores a 20 micras y a lo sumo 3 a 5% en peso de partículas con diámetro que
15. excede de 200 micras.
8. Un método según se define en la reivindicación 7, caracterizado en que el contenido de cobre del catalizador es de un 3,5 a un 7% en peso.
9. Un método según se define en la reivindicación 6, caracterizado en que la alúmina es microesferoidal.
20. 10. Un método según se define en la reivindicación 6, caracterizado en que la alúmina se hace por el procedimiento Bayer.
11. Un método según se define en la reivindicación 1,

313331



caracterizado en que la temperatura del efluente de la etapa de temple caliente se mantiene a 85-95°C.

12. Un método, según se define en la reivindicación 1, caracterizado en que el gas que contiene oxígeno es el aire.
5. 13. Un método, según las reivindicaciones 1 a 12, para preparar 1,2-dicloroetano, caracterizado porque consiste en:
- 1) calentar a 150-200°C una mezcla gaseosa que contiene 2 moles de HCl y 0,75 a 0,8 moles de oxígeno, suministrado en forma de aire;
 10. 2) calentar a 150-200°C alrededor de 1,1 moles de etileno por 2 moles de HCl;
 - 3) aportar separadamente a un reactor la mezcla definida en 1) y el reactivo definido en 2), a presión a 25 a 35 p.s.i.g.;
 15. 4) ajustar a 220-225°C la temperatura en el 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 distribución de los tamaños de las partículas de dicho catalizador, que éste contiene alrededor de 3 a 10%, en peso, de partículas inferiores a 20 micras,
 20. 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;
 25. 6) enfriar hasta 85-95°C los gases efluentes del reactor, en una etapa de temple caliente;
 - 7) enfriar hasta 0-40°C el efluente de la etapa de



MAY. 1965

- temple caliente;
- 8) hacer pasar a queroseno los gases no condensados, para absorber el 1,2-dicloroetano no condensado restante, mientras se mantiene hasta esta etapa, en el sistema de reacción, la presión citada;
5. 9) destilar del queroseno el 1,2-dicloroetano absorbido.
- 10) lavar con agua el 1,2-dicloroetano; y
- 11) separar de la fase acuosa el 1,2-dicloroetano.
10. 14. Un método para preparar 1,2-dicloroetano.

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

Madrid, a 24 MAY. 1965

p.a.

JAIMÉ IZIERN

p. p.