

313332

Case 16.439-D



MAY. 1965

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.).

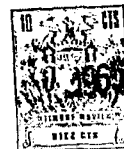
= . =

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 de ácido clorhídrico gaseoso, un gas que contiene oxígeno, y etileno por un reactor a temperatura de 190-250°C aproximadamente, en el que los gases se hacen reaccionar en presencia de un catalizador que contiene cobre, particularmente un catalizador de cloruro

5.

3-3332



de cobre, a presión de 10 a 50 p.s.i., y luego se mantienen bajo presión hasta que se han separado el 1,2-dicloroetano y el agua.

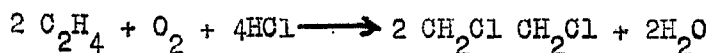
En la oxihidrocloración del etileno se forman pequeñas cantidades de cloral (tri-cloroacetaldehído). Este compuesto

- 5. tiene tendencia a formar un polímero que causa entorpecimiento en las operaciones de recuperación y atascamiento del equipo. El cloral puede también descomponerse en CHCl_3 , que hace más difícil la purificación. Con el uso del procedimiento de este invento, la mayor parte del cloral se disuelve o descompone
- 10. poco después de salir de un reactor de síntesis de 1,2-dicloroetano.

El procedimiento de este invento consiste en hacer pasar etileno, HCl y un gas que contiene oxígeno por un reactor que contiene un catalizador fluidificado que incluye cloruro cúprico,

- 15. co, bajo presión de 10 a 50 p.s.i.g. y a temperatura de unos 200 a unos 250°C, siendo tal la relación entre la presión y la temperatura, que los vapores salen del reactor por encima de la temperatura del punto de rocío. El efluente del reactor se somete luego a un temple en caliente, bajo presión, en el que
- 20. se condensan, eliminan y destruyen prácticamente todo el HCl sin reaccionar, una gran proporción del cloral formado durante la reacción y un poco de agua. El 1,2-dicloroetano se recupera y se purifica según sea preciso.

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



313332



5. 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 0,9 moles 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.

15. 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 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%

34332

24



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%. Análisis típicos del tamaño de partículas para buenos soportes de alúmina para el

5. catalizador son los siguientes:

Alúmina activada del proceso Bayer

	, más de 177 micras	4,2%
	149 micras	7,8%
	74 micras	50,1%
10.	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

15. 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 poros 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 a 80 micras	41%
25.	20 a 40 micras	29%
	menos de 20 micras	6%

El catalizador se prepara mezclando una solución de



haluro 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 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 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 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.

En la práctica del invento, se prepara una mezcla de aire u oxígeno, un diluyente inerte y HCl seco, en proporciones suficiente para suministrar 0,5 aproximadamente a 0,9 moles, aproximadamente, de oxígeno por cada 2 moles de HCl, y se la calienta previamente. Se suministra al reactor etileno calentado previamente, y el HCl y el gas que contiene el oxígeno se aportan al reactor por una sola línea, de modo que exista la cantidad necesaria de HCl cuando el gas que contiene el oxígeno establezca contacto con el etileno.

El reactor puede estar calentado previamente a la temperatura de la reacción, y luego se le carga con la cantidad requerida del catalizador fluidificable de haluro cúprico, que se mantiene en estado fluido durante toda la operación. Para separar de los gases efluentes los fines del catalizador,



pueden utilizarse ciclones.

Durante la operación, se mantiene en el reactor una temperatura de 190 a 250°C, una presión de 10 a 50 p.s.i. se emplea un tiempo de contacto de unos 10 a unos 40 segundos.

5. 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
10. "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 desprenda del soporte.
15. 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 de la columna reduce la temperatura de los gases captados por arriba.
20. En esta reacción se producen pequeñas cantidades de impurezas, tales como cloral (tri-cloroacetaldehído). Alrededor del 75% del cloral que entra en la columna de temple caliente se elimina aquí. Aunque el cloral solo se halla presente en cantidades de 0,02 a 2% o menos de la corriente efluente
25. del reactor, se conocen su propensión a polimerizarse, sobre todo en medios fuertemente ácidos. Si se deja acumular el polímero, atasca y ensucia los conductos siguientes y los controles de operación, y por lo tanto es deseable eliminarlo en

313332

- 7 -

24



el momento más temprano posible.

A fin de descomponer el cloral que pueda estar presente en la fase acuosa obtenida de la columna de temple caliente, es deseable elevar el pH del medio acuoso hasta 10 aproximada-

5. mente. Esto puede realizarse elevando el pH de las lavazas combinadas hasta 10, aproximadamente, con un álcali o un óxido, hidróxido o carbonato alcalinotérreos, amoníaco, carbonato amónico o aminas, antes de separar el EDC de las lavazas o después de separar de ellas el EDC y antes de desechar el agua.
10. De preferencia, la descomposición del cloral debe efectuarse antes de separar de las lavazas el EDC. Esto se logra fácilmente tratando con una lechada de cal las lavazas combinadas.

15. La corriente que sale de la columna de temple caliente entra luego en la columna de temple frío. En esta columna se condensan la mayor parte del agua y del 1,2-dicloroetano.

El condensado procedente de esta columna puede luego decantarse para separar la capa acuosa y una capa orgánica.

El 1,2-dicloroetano condensado se retira de la decantadora, se lava y se destila.

20. E J E M P L O 1

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

25. 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

313332

- 8 -



5. polvo microesferoidal de alúmina que tenía la distribución de tamaños de partículas que se ha expuesto antes, mezclando a fondo durante 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.

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 35 p.s.i.g. Cuando el lecho de catalizador estuvo apropiadamente fluidificado y se 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.

15. La temperatura del reactor se mantuvo 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 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

25. 1,2-dicloroetano y el agua restante. Aún durante el inicio, el HCl reacciona prácticamente por completo. El condensado de la columna de temple frío se pasa a una decantadora y se lava con agua. Los vapores procedentes de la columna de temple frío

313332

- 9 -



- se suministran a una absorbidora, que contiene un fluido absorbente orgánico. El material orgánico resultante se pasa a una columna de fraccionamiento, para destilar el 1,2-dicloroetano. Los vapores que salen de la columna de fraccionamiento se condensan y el 1,2-dicloroetano se envia luego a una decantadora y por último a un recipiente, donde se efectuan, si es preciso, lavado adicional y/o neutralización. Se recogen las lavazas y se separa de ellas, en una columna, el 1,2-dicloroetano, que se purifica y se seca cuando es necesario.
- 5.
10. 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. Estos incluian:
15. 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 triclороetileno, 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. El cloral se eliminó eficazmente en las columnas de temple y la mayor parte de él salió de la columna de temple caliente. Cuando se eleva a 10
20. el pH del condensado acuoso separado, el cloral se convierte efectivamente en cloroformo.
- 25.



3-7-732

EJEMPLO 2

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 durante 1 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.

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 1.

313332



TABLA 1

		<u>NUMERO DE LA PRUEBA</u>			
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
	Horas de la prueba	24	40	24	24
5.	Temperatura en °C	220	221	227	220
	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>					
	C ₂ H ₄	1,02	1,07	1,09	1,091
10.	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>					
	HCl	99,32	99,03	99,2	99,17
15.	C ₂ H ₄	93,26	98,17	98,13	97,40
	O ₂	--	98,84	98,96	98,71
<u>Rendimiento</u>					
	HCl	98,68	97,57	96,22	96,86
20.	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.

5. Con este catalizador, la cantidad de cloral que se eliminó y destruyó como se ha descrito antes fue de 0,307% en el ensayo y de 0,252% en el ensayo 4.

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 10. gama más deseable de temperatura es de 220 a 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, 15. de modo que 250°C es un límite superior para obtener buenos rendimientos de 1,2-dicloroetano sin cantidades excesivas de contaminantes. La presión preferida es de 25-35 p.s.i.g.

Los catalizadores preferidos son los que tienen la 20. gama 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:

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 una 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 20 p.s.i.g. y a temperatura de 200 a 250°C; (2) templar en caliente a temperatura de 70 a 100°C los gases reaccionados, para condensar un poco de agua y la mayor parte del cloral y del HCl sin reaccionar; (3) enfriar hasta temperatura de 0 a 40°C el efluente de la etapa de temple caliente; y (4) recuperar el 1,2-dicloroetano.
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 reacción es de 220 a 240°C.
4. Un método según se define en la reivindicación 1, caracterizado en que la temperatura de reacción es de 220 a 225°C.
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.

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 en alúmina.
5. 7. Un método según se define en la reivindicación 6, caracterizado en que el catalizador soportador contiene por lo menos 20% en peso de partículas no mayores de 45 micras de diámetro, a lo sumo de 3 a 10% en peso de partículas inferiores a 20 micras y a lo sumo 3 a 5% en peso de partículas con un diámetro que excede de 200 micras.
10. 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.
15. 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.
20. 11. Un método según se define en la reivindicación, 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.



13. Un método según las reivindicaciones 1 a 12, para preparar 1,2-dicloroetano, caracterizado porque consiste en:

5. 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;
- 2) calentar a 150-200°C 1,1 moles, aproximadamente, de etileno por 2 moles de HCl;
10. 3) aportar separadamente a un reactor la mezcla definida en 1) y el reactivo definido en 2), a presión de 25 a 35 p.s.i.g.;
- 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 partículas de dicho catalizador, que éste contiene alrededor de 3 a 10% en 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;
15. 6) enfriar hasta 85-95°C los gases efluentes del reactor, en una etapa de temple en caliente;
- 7) enfriar hasta 0-45°C el efluente de la etapa de temple en caliente;
20. 8) lavar con agua el 1,2-dicloroetano;
- 9) separar de la fase acuosa el 1,2-dicloroetano; y
25. 10) elevar el pH de las fases acuosas hasta 10 por



lo menos, para destruir el cloral y separar de la fase acuoso-alcalina el 1,2-dicloroetano que pueda haber.

14. Un método para preparar 1,2-dicloroetano.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 24 MAY. 1965

D.º. JAIME ISERN

P. P.