

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



|    |    |    |                       |    |    |
|----|----|----|-----------------------|----|----|
| 19 | ES | 11 | NUMERO                | 10 | A1 |
|    |    | 21 | 4 2 7 1 4 7           |    |    |
|    |    | 22 | FECHA DE PRESENTACION |    |    |
|    |    |    | 11 D JUN. 1974        |    |    |

PATENTE DE INVENCION

|    |              |    |        |         |    |       |                |    |      |              |
|----|--------------|----|--------|---------|----|-------|----------------|----|------|--------------|
| 30 | PRIORIDADES: | 31 | NUMERO | 368.569 | 32 | FECHA | 11 Junio 1.973 | 33 | PAIS | Norteamerica |
|----|--------------|----|--------|---------|----|-------|----------------|----|------|--------------|

|    |                     |    |                             |    |                                   |
|----|---------------------|----|-----------------------------|----|-----------------------------------|
| 47 | FECHA DE PUBLICIDAD | 51 | CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 | PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|    |                     |    | C07C 21/04, 17/24           |    |                                   |

|    |  |
|----|--|
| 54 | TITULO DE LA INVENCION                         |
|    | "UN METODO PARA PRODUCIR BICLORURO DE ETILENO" |

|    |                           |
|----|---------------------------|
| 71 | SOLICITANTE (ES)          |
|    | Stauffer Chemical Company |

|                                   |
|-----------------------------------|
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE         |
| Westport, Connecticut 06880 - USA |

|    |                        |
|----|------------------------|
| 72 | INVENTOR (ES)          |
|    | RAMSEY GORDON CAMPBELL |

|    |              |
|----|--------------|
| 73 | TITULAR (ES) |
|    |              |

|    |                                       |
|----|---------------------------------------|
| 74 | REPRESENTANTE                         |
|    | DON LUIS MARIA DE ZUNZUNEGUI Y MORENO |

427147

10



MEMORIA DESCRIPTIVA

5

La presente invención está relacionada con la preparación de bicloruro de etileno por cloruración aditiva del etileno. En su forma preferida, la invención se refiere a un proceso mejorado para preparar 1,2-bicloroetano por adición de cloruración, en el cual el calor engendrado por reacción exotérmica del cloro y el etileno se emplea para evaporar y rectificar al bicloruro de etileno producido.

10

15

20

25

La preparación de bicloroalcalenos por la cloruración de una olefina apropiada en fase líquida bajo condiciones adecuadas es bien conocida. La Patente US 2.929.852, la Patente Británica 1.231.127, la Patente Británica 760.308 y DT 2224253 exponen métodos de preparación de bicloroalcalenos en los que una olefina es clorurada por adición (con cloro) en la fase líquida a temperaturas adecuadas. De acuerdo con estas patentes, el bicloroalcaleno formado se evapora o destila - haciéndose pasar para posterior tratamiento. En el caso de la Patente US 2.929.852 y la Patente Británica 1.231.127, el bicloroalcaleno evaporado se hace pasar a una columna de destilación fraccionada que está en estrecha relación y donde el calor de la reacción del



5

10

15

20

25

cloro y el etileno se emplea para fraccionar el bicloroalcaleno vaporizado. La Patente Británica 1.231.127 tambien proporciona para la fraccionación del bicloroalcaleno obtenido por lo menos una otra fuente. De acuerdo con esta patente, el calor de reacción contenido en el bicloroalcaleno vaporizado es suficiente para rectificar el vapor de bicloroalcaleno, y debido al gran exceso de calor presente, puede utilizarse adicional para rectificar el bicloroalcaleno sin refinar de otro origen, por ejemplo, bicloroalcaleno sin refinar obtenido de la oxidocloración de una olefina, y/o bicloroalcaleno de reutilización no convertido procedente de un sistema de pirólisis en el que el bicloroalcaleno se piroliza hasta convertirlo en un monocloroalcaleno dado.

Los procedimientos esbozados en estas patentes tienen cierto, número de desventajas. Por ejemplo, en cierto número, si no en todos estos procedimientos se emplean un medio líquido en ebullición para llevar a cabo la reacción de cloración. Una de las dificultades que presenta tal sistema es que la evaporación se produce en el punto de reacción, el vapor que se forma actua como un gas extractor para extraer el cloro y el etileno no reaccionados antes de que puedan reaccionar o disolverse. Suelen resultar pocas calidades de reacción de conversión y selectividad.



Un problema adicional que se asocia por lo menos con uno de los procedimientos anteriores se refiere a la formación de burbujas. En estos procedimientos anteriores, el etileno y el cloro se introducen a pequeña velocidad en el fondo de un depósito reactor que está parcialmente lleno de bicloruro de etileno y un catalizador. El bicloruro de etileno formado se vaporiza desde el tanque y se conduce a una columna de destilación fraccionada donde se purifica. No obstante si se intenta incrementar la velocidad de adición de etileno y cloro, todo el etileno no se disuelve y tiende a formar burbujas de gas que pasan, sin reaccionar o reaccionadas parcialmente, a la parte superior del líquido y fuera del tanque. De este modo, este procedimiento anterior, se ve limitado en cuanto a rendimiento y deberá mantenerse a velocidades relativamente lentas de adición de reactivos.

Además, si se incrementan las velocidades de alimentación, y se hace reaccionar más cloro y etileno el incrementado calor desprendido favorece que se incrementa la ebullición y pueda traer como consecuencia problemas de seguridad así como la formación de subproductos.

En otro proceso anterior, en el que se mantenían velocidades incrementadas de adición de etileno y cloro, se requería un sistema termopermutador exterior



con objeto de regular el tamaño de las burbujas.

5 La presente invención supera estos problemas al proporcionar un sistema de reacción estrechamente regulado en el que la reacción del cloro y el etileno se lleva a cabo en un medio líquido que circula rápidamente en una zona de presión incrementada a una temperatura que está por debajo de la temperatura de evaporación del medio a la presión existente en la zona y en el que el producto se transporta rápidamente a una zona de presión reducida en donde al menos una porción del medio, que ahora incluye el producto -  
10 bicloruro de etileno, se evapora y se hace pasar para recuperar el bicloruro de etileno.

15 De una manera más particular, la presente invención se refiere a un proceso que comprende la introducción del etileno y el cloro dentro de una zona de reacción de presión incrementada que contiene un medio líquido circulante que se mantiene a una temperatura por debajo del punto de evaporación del medio a la presión  
20 existente en la zona de reacción, y la formación de bicloruro de etileno líquido sin refinar; pasando el bicloruro de etileno líquido sin refinar como parte del medio líquido circulante a una zona de presión reducida que se mantiene a una presión y temperatura en las  
25 que al menos una porción del medio líquido circulante se evapora por medio del calor de reacción del cloro y el etileno, pasando el vapor que contiene bicloruro de etileno a una zona de rectificación o fraccionación y



5

10

15

20

25

rectificando el bicloruro de etileno que contiene vapor por medio del calor de reacción del cloro y el etileno, recuperando el bicloruro de etileno purificado de la zona de rectificación; mientras, simultáneamente, hace volver el resto del medio líquido circulante desde la zona de presión reducida a la zona de reacción. En su forma preferida, la presente invención proporciona un método en el que el etileno y el cloro se hacen reaccionar en un medio líquido circulante en una zona de presión incrementada, como se ha indicado, y en presencia de un catalizador a una temperatura de - desde alrededor de 85°C hasta alrededor de 180°C para producir bicloruro de etileno líquido sin purificar, el bicloruro de etileno líquido sin refinar se hace pasar como parte del medio líquido circulante a una zona de presión reducida en donde por lo menos una porción del medio líquido circulante se evapora por el calor de reacción y se hace pasar a una zona de fraccionación o rectificación para recuperar el bicloruro de etileno, haciéndose volver al medio líquido circulante a la zona de reacción. Preferentemente, la zona de fraccionación está también provista de una corriente que contiene bicloruro de etileno procedente de otro origen, tal como la sección de separación del bicloruro de etileno de una zona de pirólisis del bicloruro de etileno. El vapor que contiene bicloruro de etileno y la corriente que contiene bicloruro de etileno se fraccionan por el calor de reacción hasta producir un producto de bicloruro de etileno purificado.



En su forma más preferida, la invención comprende un proceso para la producción de bicloruro de etileno en el que el etileno y el cloro se hacen reaccionar en un medio de reacción líquido circulante en una zona de presión incrementada, como se ha indicado y a una temperatura de desde alrededor de 85°C hasta alrededor de 160°C en presencia de un catalizador para producir bicloruro de etileno líquido sin refinar, haciéndose pasar el bicloruro de etileno sin refinar como parte del medio líquido circulante a una zona de presión reducida en donde por lo menos una porción del líquido circulante se evapora por el calor de reacción del cloro y el etileno, el vapor que contiene bicloruro de etileno se hace pasar a una zona de fraccionación en la que también se introduce una corriente que contiene bicloruro de etileno procedente de la sección de separación del bicloruro de etileno de una zona de pirólisis de bicloruro de etileno, el vapor que contiene bicloruro de etileno y la corriente que contiene bicloruro de etileno se fraccionan utilizando el calor engendrado por la reacción del cloro y el etileno para producir un producto de bicloruro de etileno purificado, mientras de una manera acompañante se hace volver el medio líquido circulante desde la zona de presión reducida a la zona de reacción. La invención también se encarga de la cloración de la corriente que contiene bicloruro de etileno, anteriormente a su en-



5

entrada dentro de la zona de fraccionación para clorar las impurezas, tales como el cloropreno, hasta convertirlas en impurezas con un punto mas elevado de ebullición que puedan ser extraidas en la zona de fraccionación.

10

Con objeto de describir la invención con mayor detalles y solo a título de ejemplo, se hace referencia a la Figura 1 de los dibujos acompañantes. El etileno y el cloro se introducen, por ejemplo, como gases a través de las tuberías -1-y-2-dentro del reactor circulante en circuito cerrado -3-; que contiene un medio líquido circulante y que contiene, por ejemplo, bicloruro de etileno y un catalizador, por ejemplo, cloruro férrico.

15

No es necesario que el cloro y el etileno sean puros. El cloro, por ejemplo, puede contener desde un 1 a un 10 por ciento de aire, pequeñas proporciones de hidrógeno, así como otros componentes. De una manera similar, el etileno puede, y a menudo así sucede, contener cantidades menores de otros materiales. El cloro puede introducirse como líquido, total o parcialmente, si se desea.

20

25

Las relaciones de los reactivos suministrados al medio de reacción líquido circulante pueden variarse con considerable amplitud. De manera preferente, los reactivos se suministran en porporciones tales que



existe un ligero exceso de etileno sobre y por encima de la cantidad estequiométrica requerida para reaccionar con el cloro.

5 Una relación preferida es desde alrededor de 1,01 moléculas hasta alrededor de 1,10 moléculas de etileno por moléculas de cloro. No obstante, puede emplearse un pequeño exceso de cloro. Las velocidades de alimentación pueden variar grandemente, y dependen en gran parte del tamaño del equipo, producción deseada, velocidades de circulación deseadas, y otras. Aquellas personas capacitadas pueden regular fácilmente las velocidades de alimentación para conseguir buenos resultados.

15 La reacción del etileno y el cloro generalmente se lleva a cabo en presencia de un catalizador. En el proceso de la invención, cualquiera de los bien conocidos catalizadores que generalmente se asocian con esta reacción puede emplearse. Por ejemplo, cloruros metálicos, tal como el cloruro férrico, cloruro de antimonio, y cloruro de cobre pueden ser utilizados.

20 Se prefiere el cloruro férrico. El catalizador específico empleado es cuestión de elección y no constituye parte de la invención. Generalmente, el catalizador está presente en una proporción de desde alrededor de

25 50 partes por millon hasta alrededor de 6000 partes por millon, aunque la proporción específica empleada



en gran parte es cuestión de elección.

5 Las temperaturas en las que la reacción de  
cloración se lleva a cabo incluyen aquellas temperatu-  
ras en las que el medio líquido circulante, en el cual  
han sido introducidos el etileno y el cloro, no se eva-  
pora en la superficie o zona de reacción bajo las con-  
10 diciones de presión empleadas. De este modo, cuando el  
productos deseado es el bicloruro de etileno, la reac-  
ción del etileno y el cloro se lleva a cabo en un medio  
líquido circulante mantenido a una temperatura de desde  
alrededor de 85°C hasta alrededor de 180°C, bajo sufi-  
ciente presión del sistema de forma que el bicloruro de  
etileno, que normalmente entra en ebullición a alrede-  
dor de 83,5°C, no se evaporará en la zona de reacción.  
15 Son preferidas las temperaturas de desde alrededor de  
85°C o 90°C hasta alrededor de 160°C.

Las presiones empleadas en la zona de reacción  
pueden variarse considerablemente, siempre que sean su-  
ficientes para impedir la evaporación del bicloruro de  
20 etileno formado en la zona de reacción a la temperatu-  
ra de la zona de reacción, y satisfagan otras condicio-  
nes que serán mencionadas dentro de poco. Las personas  
capacitadas reconocerán que existe una diferencia de  
presión entre la parte superior y la inferior del her-  
vidor -4- del reactor -3-. Esta diferencia de presión  
25 está producida primordialmente por la presión estática  
del medio líquido circulante en el hervidor -4- y varia-  
rá con la altura del hervidor. Para los fines de esta -



5

10

15

20

25

invención, la diferencia deberá ser la suficiente para mantener el bicloruro de etileno formado en la zona de reacción en fase líquida hasta que haya abandonado la superficie o zona de reacción. La presión y temperatura en la cámara -5- se mantienen a niveles que harán que por lo menos una porción del medio circulante se evapore o vaporice rápidamente. La cámara -5- es en efecto una prolongación del hervidor 4. Una vez que el bicloruro de etileno formado se extrae de la zona de reacción, mediante el medio circulante, y se hace pasar por el hervidor -4- y al interior de la cámara 5, la combinación de la reducción de presión con la presencia del calor de reacción hace que una porción del medio líquido circulante, que incluye el bicloruro de etileno sin refinar formado, se evapore. Parte del medio circulante puede, dependiendo de las condiciones, evaporarse en la parte superior del hervidor 4.

En general, la diferencia de presión entre la zona de reacción y la de evaporación necesita ser suficiente únicamente para mantener el bicloruro de etileno formado en estado líquido hasta que se hace circular fuera de la zona de reacción. De este modo, la diferencia de presión puede comprender desde cantidades bastante pequeñas a grandes. En la práctica, la diferencia de presión entre la zona de reacción (considerada como que incluye la zona de entrada de los reactivos hasta un punto en el que la reacción se ha completado esencial-



mente) y la zona de evaporación (que se considera em-  
pieza donde una parte del medio tiende a evaporarse)  
puede oscilar desde alrededor de 453,6 gramos/ 6,45  
5 cm<sup>2</sup> hasta alrededor de 11.340 grs/6,45 cm<sup>2</sup> o más. Una  
diferencia de presión de desde alrededor de 907. grs/  
6,45 cm<sup>2</sup> hasta alrededor de 9.072 grs/ 6,45 cm<sup>2</sup> es la  
preferida. Aquellas personas capacitadas en la profe-  
sión reconocerán que entre la zona de reacción y la de  
vaporización existe una zona "tranquila" en la que  
10 esencialmente no tiene lugar reacción o evaporación  
alguna. Esta zona variará de tamaño, dependiendo, por  
ejemplo de la altura del hervidor 4, la velocidad del  
líquido, etc. Cuando se mantiene un excelente control  
la zona "tranquila" puede ser mucho más reducida de ta-  
15 maño.

En general, las presiones en el clorador 3  
pueden variar desde la atmosférica (en la zona de eva-  
poración) hasta tanto como 22.680 grs/ 6,45 cm<sup>2</sup> (mano-  
métricas) o valores superiores en la zona de reacción,  
20 Por ejemplo, las presiones en la zona de evaporación  
oscilarán normalmente desde la presión atmosférica has-  
ta alrededor de 18.144 grs/6,45 cm<sup>2</sup>, siendo preferidas  
las variaciones de presión desde la atmosférica hasta  
alrededor de 13.608 grs/6,45 cm<sup>2</sup>. En la zona de reac-  
25 ción, las presiones oscilarán desde alrededor de 907,2  
grs/6,45 cm<sup>2</sup> (manométricas) hasta alrededor de 22.680  
grs/6,45 cm<sup>2</sup>, siendo el margen preferido desde alrede



dedor de 4.536 a alrededor de 20.412 grs/6,45 cm<sup>2</sup>.

5 Las personas capacitadas tambien reconocen que existe una diferencia de temperatura, aunque ligera, entre la parte superior y la inferior del hervidor 4 (así como en la cámara 5). Como parte del líquido circulante comienza a evaporarse rápidamente en la parte superior del hervidor 4, se produce la absorción calor por el vapor desprendido, creando de esta forma una zona ligeramente más fría que la zona de reacción donde se está produciendo una reacción altamente exotérmica. El medio circulante, ahora ligeramente más frío, se hace volver mediante el paso de descarga 6 a través del hervidor 7 a la zona de reacción. En general se mantiene una diferencia de temperatura de desde alrededor de 0,5°C hasta alrededor de 10,0°C, siendo preferible un margen de desde alrededor de 1,5°C a 6,5°C.

15 Las temperaturas reales en la zona de evaporación pueden ser reguladas considerablemente por aquellas personas capacitadas y dependerán, en una situación dada, de cierto número de factores entre los que se incluye la composición del medio líquido. Normalmente, las temperaturas en la zona de evaporación oscilarán desde alrededor de 83,5°C hasta alrededor de 180°C, siendo preferido el margen comprendido entre los 83,5°C hasta alrededor de los 160°C.

25 La velocidad del medio líquido circulante en la zona de entrada de los reactivos es significativa,



5

si no crítica, para conseguir adecuadamente los resultados de la invención. El medio deberá mantenerse en un estado de turbulencia mediante el empleo de una velocidad de circulación, que deberá adoptarse en conjunción con el tamaño del recipiente, la densidad del líquido y la viscosidad del mismo con lo cual se conseguirá una disolución o reacción sustancial de cloro y el etileno y se logrará la rápida distribución del calor de reacción de manera que la evaporación del bicloruro de etileno formado no se produzca bajo las condiciones de presión y temperatura empleadas.

10

15

20

Esta velocidad de circulación variará dentro de ciertos límites basados en la configuración y tamaño del reactor. En general, una velocidad de circulación de desde 15,24 cms por segundo hasta alrededor de 456,75 cms por segundo en la zona de introducción de las reacciones es la adecuada, siendo la preferida una velocidad de alrededor de 30,48 cms por segundo hasta alrededor de 304,80 cms por segundo. Una velocidad de circulación de desde alrededor de 60,96 cms por segundo hasta alrededor de 243,84 cms por segundo es la más preferida.

25

Preferentemente, la circulación del medio líquido en el clorador 3 se consigue primordialmente por presión artificial del gas, aunque una fuerza motivadora menor tiene su origen en las diferencias de densidad del hervidor 4 del clorador 3 debido a las diferen-



5

10

15

20

25

cias de temperatura que se citaron anteriormente. La presión artificial de elevación del gas está proporcionada principalmente por el etileno (y el cloro si se introduce como vapor) antes de que las burbujas de etileno desaparezcan o reaccionen. Puede suministrarse una fuerza ascensional adicional, si se desea, siempre que se emplean las condiciones adecuadas de temperatura y presión. De una manera más particular, según las burbujas de etileno y cloro se disuelven o reaccionan, y desaparecen, el bicloruro de etileno líquido - formado pasa a través de una zona tranquila en la que no están presentes las burbujas (o ninguna lo está de una manera sustancial). Según el bicloruro de etileno líquido formado, que ahora forma parte del medio circulante, sube aun más en el hervidor 4 del clorador 3, la reducción de presión, aco plada con las condiciones adecuadas de temperatura, dará lugar a que una porción del medio líquido se evapore proporcionando una fuerza ascensional. Aquellos con habilidad profesional - pueden regular fácilmente la altura del hervidor 4 para conseguir esta fuerza ascensional adicional. Pueden suministrarse medio externos de circulación, tales como una bomba o bombas, pero esto no es corrientemente necesario.

Puede emplearse cualquier composición adecuada de líquidos de reacción, siempre que el medio de circulación pueda ser accionado en las condiciones adecuadas, tal como se señaló anteriormente, para -



5

evaporar parte de aquel en la zona de presión reducida. El medio líquido circulante generalmente comprenderá un hidrocarburo clorado líquido de dos átomos de carbono, tal como el 1,2-bicloroetano, 1,1,2-tricloroetano, 1,1,1,2- ó 1,1,2,2-tetracloroetano y pentacloroetano y mezclas de estos materiales (el hexacloroetano es un sólido, aunque a menudo está presente como impureza en la solución).

10

15

20

Normalmente, uno de estos materiales estará presente en cantidades mayores siendo preferidos el bicloruro de etileno o el 1,2,2-tricloroetano. Por ejemplo, el medio líquido circulante puede contener desde el 50 por ciento hasta aproximadamente el 100 por ciento de bicloruro de etileno, consiguiéndose el equilibrio con distintas proporciones de los otros materiales mencionados más las impurezas de los hidrocarburos clorados, sus productos de reacción, impurezas oxigenadas, las impurezas del efluente oxidoclorado y cualesquiera materiales que refluyen de la columna de destilación fraccionada. O, por ejemplo, el medio puede comprender principalmente 1,1,2-tricloroetano, es decir hasta un 65 por ciento, consiguiéndose el equilibrio mediante bicloruro de etileno y/o los otros materiales mencionados, impurezas, etc.

25

Volviendo a la Figura 1, los hidrocarburos clorados convertidos en vapor procedentes de la cámara 5 pasan a través de la tubería 8 a la zona de fracciónación o columna 9 en donde el calor engendrado por la reacción entre el cloro y el etileno se utiliza para



fraccionar los hidrocarburos clorados y obtener un producto purificado de bicloruro de etileno. El bicloruro de etileno puede extraerse como líquido o como vapor, por técnicas conocidas por las personas con experiencia en la profesión, aunque en el dibujo se indica la extracción como líquido a través de la tubería 10. Los productos volátiles tales como aire GCl, H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y cantidades menores de diversos hidrocarburos clorados, así como algo de bicloruro de etileno, se extraen como vapores salientes por la parte alta de la columna de destilación de la zona de fraccionación 9 a través de la tubería, 11, se enfrían en el intercambiador 12, y se hacen pasar a través de tubería 13 al colector-separador 14. En el separador 14 el bicloruro de etileno y los materiales volátiles condensables se separan en su mayor parte de los otros materiales, y se extrae una corriente no condensable que contiene los materiales volátiles para posterior recuperación o desecho como desperdicio a través de la tubería 15. Una porción de todos los materiales condensados enfriados en la unidad 14 procedentes de la vaporación producida en la parte alta de la columna de destilación se hace volver a la zona de fraccionamiento 9 a través de la tubería 16 para proporcionar un reflujo y algunos pueden recuperarse, a través de la tubería 17, si se desea.



5 Las velocidades de reflujo en la columna 9 quedan a cargo de la habilidad de manipulación y no forman parte de la invención. El líquido puede hacer se volver a la cámara 5 (ó hervidor 7) a través de la tubería 18 y puede proporcionarse una tubería 19 de extracción por destilación para la eliminación de impurezas.

10 La zona de fraccionamiento 9 puede estar - además provista de una corriente que contiene bicloruro de etileno a través de la tubería 20 desde otro origen, tal como la zona 21 de pirólisis del bicloruro de etileno. De una manera más particular, el bicloruro de etileno, es decir, el obtenido de la línea del producto 10, es dehidroclorado o "craqueado" en la zona 21 bajo condiciones y con procedimientos conocidos por aquellos que tienen habilidad profesional, para - producir, después de la separación, cloruro de vinilo no refinado, cloruro de hidrógeno y una corriente que contiene bicloruro de etileno no craqueado. El proceso particular empleado en el "craqueo" del bicloruro de etileno no forma parte de la presente invención y puede emplearse cualquier procedimiento que resulte adecuado, siempre que una corriente que contenga etileno residual o no craqueado sea la característica - del proceso. En general, tales corrientes contendrán desde alrededor de 90 moléculas por ciento hasta alrededor de 99,8 moléculas por ciento de bicloruro de etileno, consiguiéndose el equilibrio con cantidades for

15

20

25



5 tuitas de hidrocarburos clorados más pesados, tricloro-  
roetileno, 1-1-dicloroetano y otros materiales diver-  
sos. De nuevo, en la mayoría de tales procesos, la co-  
rriente que contiene bicloruro de etileno a menudo -  
contiene cantidades significativas menores de cloro-  
preno, por ejemplo, desde 0,01 moléculas por ciento  
hasta alrededor de 0,3 moléculas por ciento de cloro-  
preno. Este cloropreno tiende a polimerizarse más a lo  
largo del proceso. La corriente que contiene bicloruro  
10 de etileno puede clorarse en la tubería ó línea 22, ó,  
como se indica en el clorador 23. La corriente se clo-  
ra bajo condiciones adecuadas para convertir la mayoría  
del cloropreno y parte del tricloroetileno existente en  
la corriente en compuestos clorados de difícil ebulli-  
15 ción. Puede emplearse cualquier método convencional de  
cloración de la corriente, siempre que el método esco-  
gido no afecte de manera significativa a los otros com-  
ponentes deseados en la corriente o introduzca otras  
impurezas indeseables.

20 De una manera más particular, la corriente  
puede clorarse, utilizando cloro como agente clorador  
a una temperatura de desde alrededor de 0°C hasta al-  
rededor de 165°C, preferentemente a un temperatura de  
desde alrededor de 0°C hasta alrededor de 120°C. El  
25 cloro puede suministrarse a relaciones molares de des-  
de alrededor de 0,7 moléculas de cloro hasta alrededor  
de 3,0 moléculas de cloro por moléculas de cloropreno  
presente. Una relación molar de desde alrededor de -



5

10

15

20

25

1,0 moléculas de cloro hasta alrededor de 2,5 moléculas de cloro por moléculas de cloropreno es la preferida. Pueden añadirse catalizadores, aunque esto no es normalmente necesario. El catalizador particular, si se escoge, queda comprendido dentro de la habilidad profesional y no forma parte de la presente invención. Pueden emplearse presiones atmosféricas, sub-atmosféricas o super-atmosféricas. Después de la cloración del cloropreno en la corriente, esta se hace pasar a través de la tubería 20 a la zona de fraccionamiento 9 en donde se extraen fácilmente las impurezas de bajo y alto punto de ebullición. El calor procedente de la reacción del cloro y el etileno en el reactor 3 es suficiente para conseguir el fraccionamiento de esta corriente añadida, así como el del bicloruro de etileno sin refinar vaporizado producido por la reacción. Si se desea, la zona de fraccionamiento 9 puede contener un equipo de transferencia calorífica que produce vapor en el fondo (no indicado en los dibujos) a fines de comienzo del proceso y para obtener una mayor flexibilidad.

De una manera concomitante, un bicloruro de etileno impuro (o parcialmente purificado) y seco puede introducirse desde una zona de oxidocloración dentro del clorador 3 a través de la tubería 24. De una manera más particular, el etileno, el oxígeno -



5 (como aire) y el HCl se ponen en contacto en la zona  
25 en presencia de un catalizador bajo condiciones a-  
propiadas, conocidas por aquellos experimentador en  
la profesión, para producir un efluente que contiene,  
entre otras cosas, bicloruro de etileno, HCl, etileno  
oxígeno, N<sub>2</sub>, pequeñas cantidades de compuestos oxige-  
nados y otros hidrocarburos y materiales alorados.

10 El procedimiento particular de oxidocloración no es crítico y puede emplearse cualquier de las  
procedimientos convencionaales. Por ejemplo, el proce-  
dimiento de oxidocloración empleado en la patente Bel-  
ga 718.777 puede ser el utilizado. Las temperaturas -  
pueden oscilar, por ejemplo, desde alrededor de 180°C  
hasta alrededor de 400°C, siendo el preferido un mar-  
gen de desde alrededor de 200°C hasta alrededor de -  
15 375°C. Las presiones pueden ser atmosféricas o superio-  
res, y normalmente oscilarán desde alrededor de 1 at-  
mósfera hasta alrededor de 50 atmósferas. Las preferi-  
das son las presiones comprendidas entre 1 a alrededor  
de 30 atmósferas. Pueden emplearse aquellos catalizado  
20 res utilizados normalmente en los procedimientos de -  
oxidocloración, siendo los catalizadores preferidos -  
aquellos que contienen cloruro de cobre.

25 El efluente procedente de la zona de oxido-  
cloración se hace pasar a través de la tubería 26 a  
una variedad de procedimientos de tratamiento, inclu-  
yendo la zona de refrigeración o enfriamiento rápido



27 y la zona de neutralización 29. En la zona de re-  
frigeración 27, el efluente de oxidocloración (es de  
cir a una temperatura de desde alrededor de 180°C -  
hasta alrededor de 400°C) es refrigerado hasta dar  
5 lugar a una mezcla líquida que comprende bicloruro  
de etileno impuro, agua y HCl. La temperatura del -  
efluente se reduce en la zona de refrigeración hasta  
unos márgenes comprendidos entre alrededor de -40°C  
hasta alrededor de 80°C, y comprendidos preferentemen  
10 te entre -25°C hasta alrededor de 50°C. Después de la  
separación por lo menos de la mayor parte del agua y  
HCl, el bicloruro de etileno sin refinar se hace pa-  
sar entonces por la tubería 28 a la zona 29 donde se  
pone en contacto con una base, normalmente una base -  
15 inorgánica, tal como un hidróxido de metal alcalino.  
El material básico neutraliza el HCl presente como re  
sídulo en el efluente, y reacciona con hidrato de clo-  
ral para efectuar la separación de aquel. El hidróxi-  
do de sodio, como solución cáustica diluida, es el -  
20 agente neutralizador preferido y separador del cloral.  
El material básico, es decir NaOH, se suministra pre-  
ferentemente en forma de una solución cáustica que con  
tiene desde un 1 a un 20 por ciento por peso de cáus-  
tico, siendo preferida una solución de desde el 2 al  
25 10 por ciento por peso. Los productos cáusticos e hi-  
drosolubles de la reacción se separan fácilmente del  
producto sin refinar efluente por una separación de -  
fase.



5

10

15

20

25

El efluente refrigerado y neutralizado se hace entonces seguir por la tubería 30 a una zona de secado 31, y entonces preferentemente a una zona de separación de los productos volátiles 32, o puede emplearse también (aunque no se indica en los dibujos) una columna combinada de separación de volátiles secado. Cuando se emplea una zona de secado separada, el secado puede realizarse por fraccionamiento, como se indica, de acuerdo con principios bien establecidos, o puede realizarse mediante agentes secadores, tales como el  $\text{CaCl}_2$  o cribas por acción molecular. En cualquiera de los casos, el efluente (bicloruro de etileno sin refinar) que se introduce en el clorador 3 deberá contener cantidades muy limitadas de agua, por ejemplo no más de alrededor de 10 a 100 partes por millón. Aunque pueden estar presentes cantidades más elevadas, la corrosión comienza a aparecer en relación directa con la cantidad de agua presente. Consecuentemente, tan poca agua como sea posible deberá estar presente en el bicloruro de etileno sin refinar que se suministra al clorador 3. Si se emplean agentes secadores, la recuperación de los productos volátiles puede eliminarse y estos se recuperan, como se hace aparente en la columna 9.

El efluente de oxidocloración preferentemente neutro, seco y parcialmente purificado se hace seguir desde la zona 32 a través de la tubería 24 al



5

10

15

20

25

clorador 3, el efluente se introduce preferentemente como un líquido en el clorador 3, aunque puede ser admitido como vapor si se desea. La temperatura y la presión dependerán de una variedad de factores, tales como la temperatura y presión de la columna 32. Si se desea, el efluente purificado parcialmente puede ser termopermutado antes de su introducción en el clorador 3. La temperatura del efluente introducido será preferentemente desde alrededor de 85°C hasta alrededor de 130°C, aunque, como se ha indicado, pueden emplearse a ampliar variaciones. En el clorador 3 el bicloruro de etileno en el efluente de oxidocloración puede formar parte del medio circulante o puede ser vaporizado por el calor de reacción del cloro y el etileno y hecho pasar junto con el bicloruro de etileno impuro obtenido de la reacción de cloración a la zona de fraccionamiento 9. Como se indica, el bicloruro de etileno producido, incluyendo el actualmente fraccionado bicloruro de etileno efluente de la oxidocloración, puede extraerse a través de la tubería 10. Las impurezas con temperaturas de ebullición muy alta procedentes de la reacción de cloración directa, así como aquellas procedentes de la corriente que contiene bicloruro de etileno procedentes de la zona de pirólisis del bicloruro de etileno y el efluente impuro de oxidocloración, se extraen desde la parte inferior del clorador 3 a través de la tubería 33. Como se indicó anteriormente, una parte de las impurezas con elevado punto de ebullición puede -



extraerse por la tubería 19 de la corriente líquida que sale de la parte inferior de la columna 9.

Aunque resulte preferible, el efluente de oxidocloración no necesita ser enviado al clorador 3. Por ejemplo, una parte del mismo (o todo) puede enviarse a la columna de fraccionamiento 9. No obstante, los problemas asociados con la formación de tricloroetileno no tienen tendencia a ocurrir en proporción a la cantidad enviada a la columna. La oxidocloración del efluente puede contener bicloruro de etileno sin refinar añadiendo procedente de otros orígenes en cantidades menores, por ejemplo, de hasta 10 moléculas por ciento e incluso 20 moléculas por ciento. Por ejemplo cantidades menores de bicloruro de etileno sin refinar procedentes de otros orígenes pueden añadirse al efluente de oxidocloración en o anteriormente al paso de tratamiento cáustico.

La Figura 2 representa otro tipo de aparato que puede emplearse en el proceso de la invención. El etileno y el cloro se introducen mediante las tuberías 1 y 2 a un clorador 3 próximo al tubo de exhaustación 4. El clorador 3 contiene un medio líquido circulante, tal como se ha descrito y un catalizador tal como el cloruro férrico. El etileno y el cloro proporcionan una presión ascensional artificial del gas al líquido, como se indica en la materialización física de la Figu



5 ra 1. Como en la materialización física de la Figura 1, el medio circulante se mantiene a velocidades de circulación que conseguiran una disolución o reacción sustancial del cloro y el etileno y tambien lograrán una rápida distribución del calor de reacción de forma que la evaporación del bicloruro de etileno formado no se produzca bajo las condiciones de presión y temperatura empleadas.

10 Como el etileno y el cloro se disuelven o reaccionan en el medio líquido circulante, el bicloruro de etileno líquido formado pasa desde la zona de reacción próxima al extremo inferior del tubo de exhaustación 4 y sube por el tubo a una zona de presión reducida, normalmente próxima a la parte superior o justamente por encima del tubo de exhaustación 4.

15 Las consideraciones de diferencias de presión son similares a las de la materialización física de la Figura 1. La presión y la temperatura global del sistema se mantienen a los niveles apropiados de forma que por lo menos una parte del medio circulante, que ahora incluye el bicloruro de etileno formado, se evapora en esta zona de presión reducida. El resto del medio líquido circulante vuelve a la zona de reacción por el camino que aparece indicado por flechas. Los

20 elementos 8, 9, 10, 11, 16, 18, 19, 20, 24 y 33, corresponden a los descritos en la Figura 1.

25



5

La Figura 3 representa gráficamente otro tipo de diseño que puede ser empleado. En esta unidad, la columna de fraccionación 9 está estrechamente asociada con el clorador 3, El hervidor 5 se suministra según se indica de manera que la cámara 6 y la columna 9 están integramente conectadas y montadas al lado del clorador 3. Los otros números de la figura indican elementos que corresponden a aquellos descritos anteriormente.

10

Aunque se han descrito tres tipos de aparatos la invención no se limita a los que se han representado gráficamente. Cualquier aparato adecuado que pueda proporcionar los requisitos necesarios de circulación y dos zonas de presión puede emplearse. Por ejemplo, pueden emplearse tubos concéntricos o un tanque con desviadores. Ni tampoco es necesario que el clorador 3 comprenda una unidad integral; las zonas de presión incrementada y presión disminuida pueden ser unidades diferentes, siempre que, como en la presente se expuso, se cumplan los requisitos de circulación y otras limitaciones.

15

20

Con objeto de describir la invención son mayor caracter específico se indican los siguientes ejemplos no restrictivos.

EJEMPLO I

25

El cloro y el etileno en estado gaseoso se introduce a velocidades de 766.584 grs/929 cm<sup>2</sup> por hora y 304.365 grs/929 cm<sup>2</sup> de sección transversal por ho-



5 ra, respectivamente, dentro del sistema de reacción de  
la Figura 1. La velocidad superficial de cada uno de  
los gases es alrededor de 35,68 cm<sup>2</sup> por segundo. El me-  
dio líquido circulante contiene alrededor del 40 por  
10 ciento, por peso, de 1,2-bicloroetano, alrededor del  
8 por ciento de tetracloroetano y alrededor del 2 por  
ciento de pentacloroetano. El medio contiene también  
un catalizador de F<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, en la proporción de alrededor  
de 5000 partes por millón. La temperatura del medio lí-  
quido circulante en la zona de reacción es alrededor  
de 130,7°C., y la velocidad superficial del medio cir-  
culante en el punto de introducción de los reactantes  
es alrededor de 106,7 cm<sup>2</sup> por segundo. La presión en  
la zona de entrada de los reactantes es alrededor de  
15 13.608 grs/6,45 cm<sup>2</sup> (manométricas).

En la parte superior del hervidor 4, la tem-  
peratura es alrededor de 127,5°C., y la presión es al-  
rededor de 9.072 grs/6,45 cm<sup>2</sup> (manométricas). La re-  
ducción en la presión a este nivel de temperatura, per-  
mite que una porción del medio de bicloruro de olefina  
20 se vaporice rápidamente, particularmente en la cámara  
5. Los vapores penetran en la columna 9 y se fraccio-  
nan hasta producir bicloruro de etileno de alta pure-  
za en la tubería 10. Los productos volátiles se recupe-  
ran en el colector 14, y parte de los mismos se hace  
25 volver a la columna 9 para reflujo. Una relación inter-  
na de reflujo de 1,0 se mantiene en la columna 9 por



5

encima de la línea de producto 10, y 0,75 por debajo de la línea 10. La porción no evaporada del líquido circulante en la cámara 5, junto con el reflujo procedente de la columna 9, se hace volver a la zona de reacción a través del hervidor 7 a una velocidad de alrededor de 106,7 cms por segundo.

#### EJEMPLO II

10

15

20

El cloro y el etileno se introducen por las tuberías 1 y 2 dentro del sistema de reacción de la Figura 2 a velocidades de 2.225.815 grs/ 929 cm<sup>2</sup> por hora y 884.973 grs/929 cm<sup>2</sup> por hora, respectivamente. La velocidad superficial de entrada de cada uno de los gases es alrededor de 103,70 cms por segundo. La composición del medio líquido circulante se aproxima a la del medio del Ejemplo I. El medio también contiene alrededor de 1000 partes por millón de FeCl<sub>3</sub>. La temperatura del medio líquido circulante en la zona de reacción es alrededor de 132,5°C, y la velocidad superficial del medio en el punto de introducción de los reactantes es alrededor de 198,25 cms por segundo. La presión en la zona de reacción es decir, próxima al fondo del tubo de exhaustación 4, es alrededor de 130608 grs/6,45 cm<sup>2</sup> (Manométricas).

25

En la parte superior del tubo de exhaustación 4, la temperatura del medio es alrededor de 127,5°C., y la presión es alrededor de 9.072 grs/ 6,45 cm<sup>2</sup> (manométricas). Como en el Ejemplo I, una porción del medio



líquido circulante se evapora, y los vapores se tra-  
tan en la columna 9. La porción no evaporada del medio  
líquido circulante, junto con el reflujo procedente de  
la columna 9, se hace volver a la zona de reacción en  
5 la parte exterior del tubo de exhaustación 4 a una ve-  
locidad de alrededor 137,25 cms por segundo.

EJEMPLO III

Se repite el procedimiento del Ejemplo I,  
excepto que se suministra una corriente de reutiliza-  
10 ción desde una unidad de pirólisis del bicloruro de -  
etileno haciéndola llegar a la columna 9 en adición a  
los vapores procedentes del clorador 3. Se mantienen  
una relación de reflujo interno de 1,31 próxima al pun-  
to de adición de la corriente de reutilización. El bi-  
15 cloruro de etileno producido se extrae en la tubería  
10.

EJEMPLO IV

El procedimiento del Ejemplo uno es aproxi-  
mado, utilizado el aparato de la Figura 3. El medio  
20 circulante contiene alrededor del 60 por ciento de -  
1,1,2-tricloroetano, alrededor del 35 por ciento de  
1,2-bicloroetano y alrededor del 5 por ciento de una  
combinación de tetracloroetano y pentacloroetano. La  
concentración de  $FeCl_3$  se mantiene a alrededor de -  
25 250 P.P.M. Las velocidades de circulación y las pre-  
siones son similares a las del Ejemplo I.

Descrita suficientemente la naturaleza del  
la presente Patente de Invención, se hace constar ex-



presamente que cualquier modificación de detalle que pudiera introducirse, se considerará incluida dentro del mismo, en tanto no altere o modifique sustancialmente sus características fundamentales.

5 Por último, se declaran de novedad las siguientes

REIVINDICACIONES

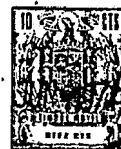
10 1ª) "UN METODO PARA PRODUCIR BICLORURO DE ETILENO", de reacción de presión incrementada que contiene un medio líquido circulante que comprende un líquido seleccionado de hidrocarburos clorados que contienen dos átomos de carbono, y mezclas de los mismos, y mantenido a una temperatura por debajo del punto de evaporación del medio a la presión existente en la zona de reacción y que forma bicloruro de etileno líquido sin refinar, pasando el bicloruro de etileno líquido sin refinar con el medio circulante a una zona de presión reducida mantenida a una presión y temperatura con lo cual el bicloruro de etileno impuro se evapora por medio del calor de reacción del cloro y el etileno, pasando el bicloruro de etileno impuro evaporado a una zona de rectificación y rectificando el bicloruro de etileno vaporizado por medio del calor de la reacción del cloro y el etileno, recuperando el bicloruro de etileno purificado de la zona de rectificación, mientras simultáneamente se hace volver el medio líquido circulante desde la zona de reacción.

15

20

25





2ª) "UN METODO PARA PRODUCIR BICLORURO DE ETILENO", según la reivindicación 1ª en el que el medio líquido circulante comprende una parte más importante de 1,2-bicloroetano.

5

3ª) "UN METODO PARA PRODUCIR BICLORURO DE ETILENO", según la reivindicación 1ª, en el que el medio líquido circulante comprende una parte más importante de 1,1,2-tricloroetano.

10

4ª) "UN METODO PARA PRODUCIR BICLORURO DE ETILENO".

15

Todo ello, tal y como queda expuesto en la presente memoria descriptiva, que consta de treinta y dos hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y a dos espacios y hoja de planos adjunta.

MADRID, 10 JUNIO 1.974

LUIS M.º DE ZUNZUNÉGUI  
POR PODER



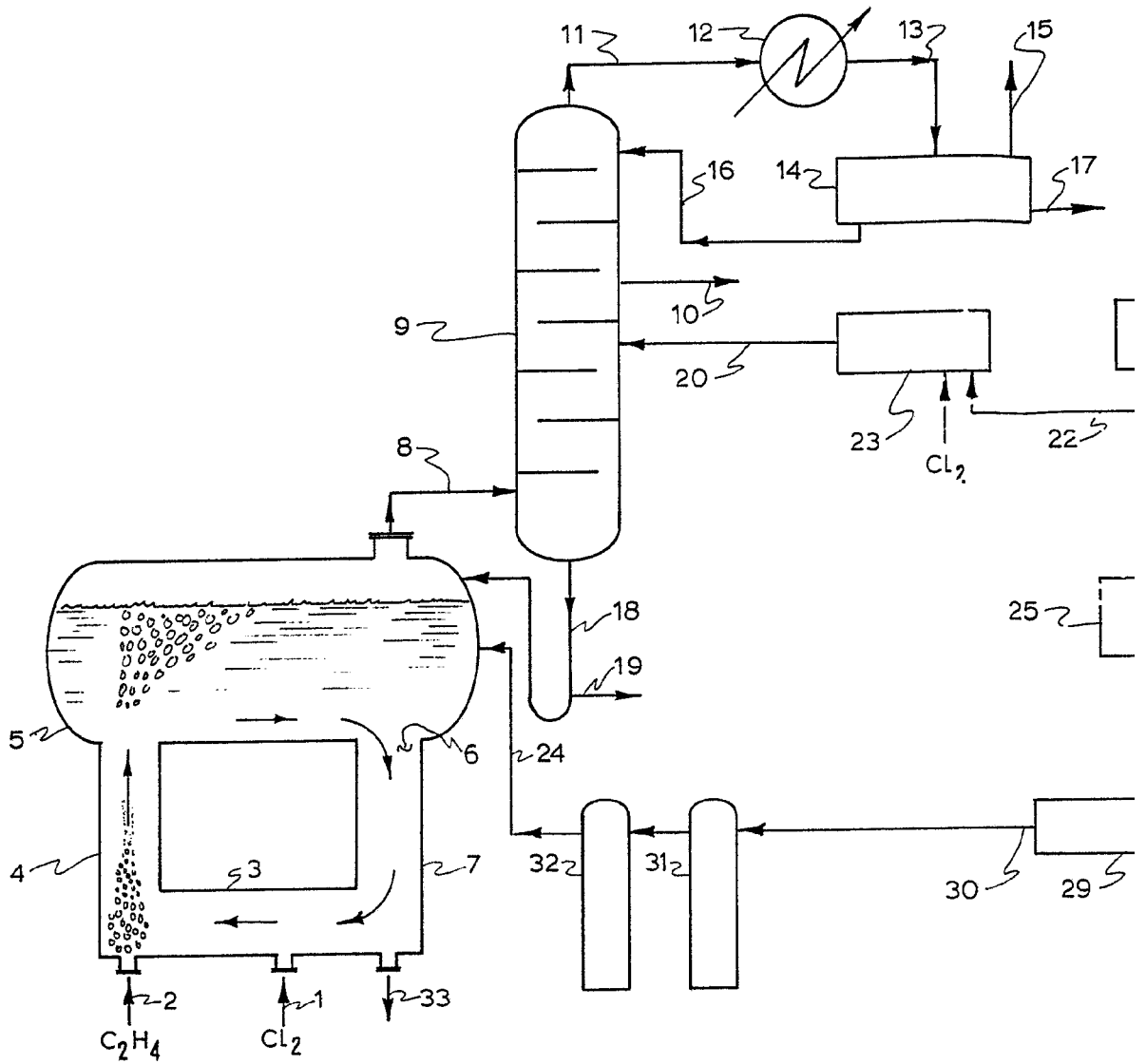


FIG. 1

ESCALA VARIABLE

FIG.

MADE IN U.S.A.  
SEAUFFER CHEMICAL COMPANY  
*Seuffer*

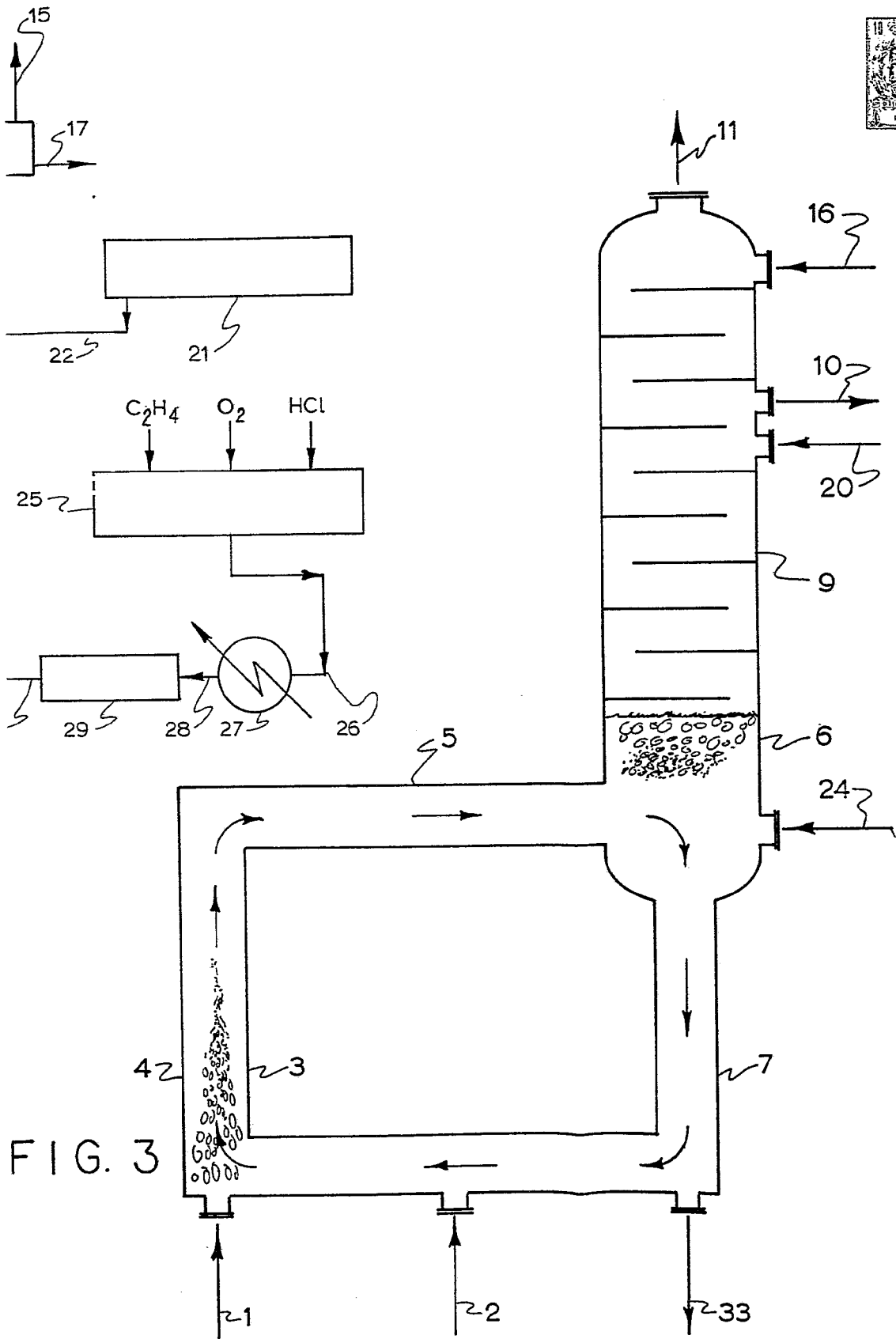
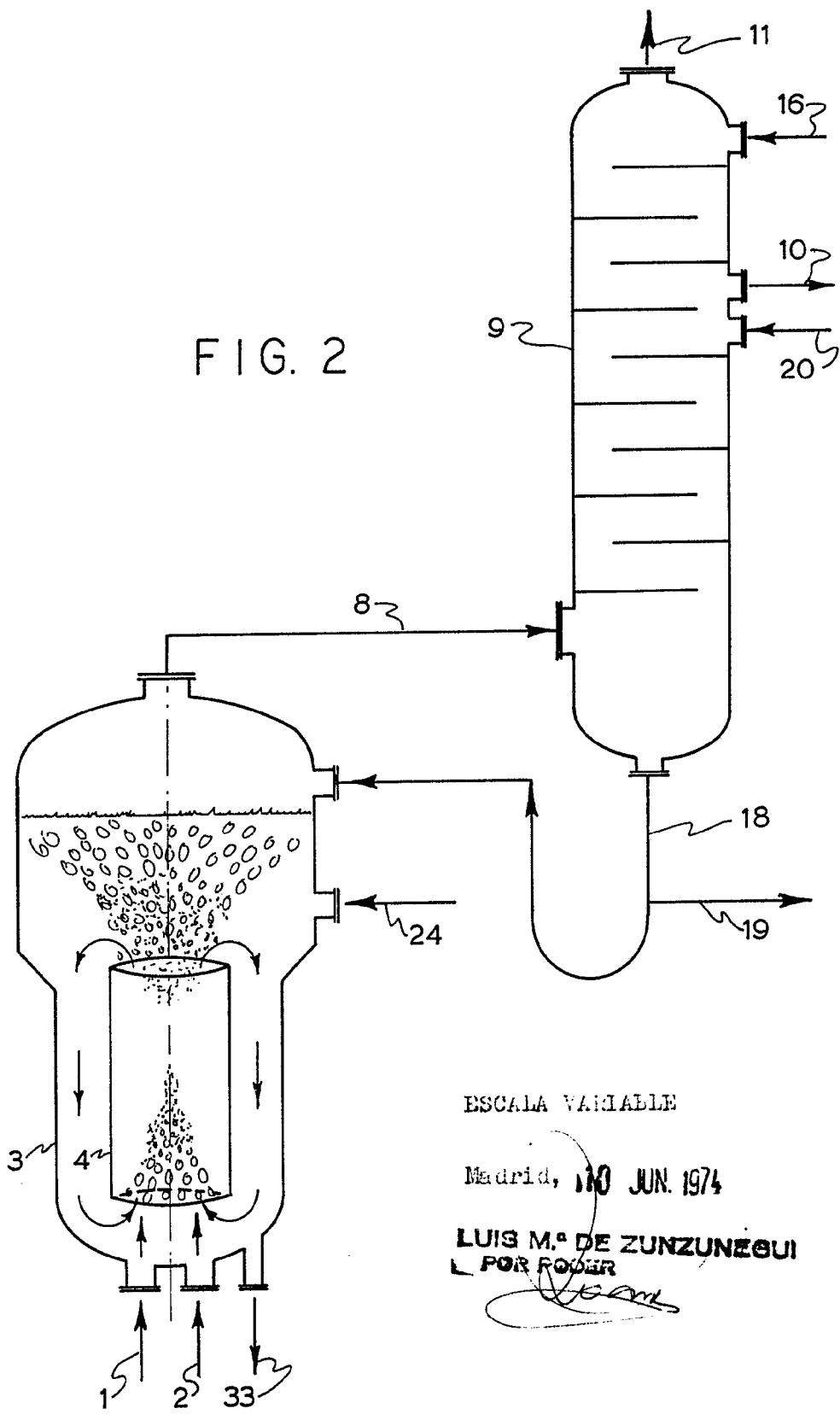


FIG. 3



FIG. 2



ESCALA VARIABLE

Madrid, 110 JUN. 1974

LUIS M.º DE ZUNZUNEGUI  
POR PODER