



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	10	A 1
		21	462300		
		22	FECHA DE PRESENTACION		

20007.1978

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria a junta.

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 27 18 878.9		28 abril 1977		Alemania
	P 27 42 409.5		21 Septiembre 1977		Alemania

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			CO7C		

64	TITULO DE LA INVENCION
	"Procedimiento para la preparación de 1,2-dicloroetano".

71	SOLICITANTE (S)
	HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	D 6230 Frankfurt/Main-80 (Alemania)

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Günter Legutke, Dr. Gerhard Rechmeier, Dr. Harald Scholz, Kurt Schuchardt, Ernst Höller, Günther Liesenfelder.

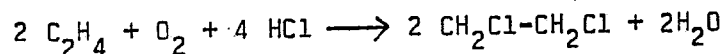
73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	Carlos Fernández Candelas

El invento concierne a un procedimiento para la -
 preparación de 1,2-dicloroetano por oxiclora-
 ción de etile -
 no con cloruro de hidrógeno y un gas que contiene oxígeno -
 molecular, preferiblemente aire, en la fase gaseosa a tempe
 5 ratura elevada en presencia de un catalizador que consiste
 en cloruro de cobre divalente sobre un soporte, en un lecho
 fluidificado, enfriándose los gases de reacción bajo pre -
 sión en dos etapas de condensación, después de lo cual se -
 retiran el 1,2-dicloroetano separado por condensación y el
 10 agua, mientras que los gases de partida no reaccionados y -
 los gases inertes son conducidos predominantemente en circui
 to cerrado.

La oxicloración conocida se efectúa de acuerdo -
 con la ecuación de reacción

15



La DT-AS 1.618.701 ya describe uno de tales pro-
 cedimientos, en el cual se hacen reaccionar 1,6 a 2,5 mo -
 les de etileno con 2,0 moles de cloruro de hidrógeno y 0,6
 a 1,0 moles de oxígeno en presencia de 0,5 a 3,0 moles de
 10 monóxido de carbono en presencia de un catalizador de cobre
 y óxido de aluminio, en presencia del cual es oxidada simul
 táneamente una parte del CO para formar CO₂. Después de la
 condensación de los productos de reacción, las sustancias
 de partida no reaccionadas deben ser conducidas en circui-
 25 to cerrado para obtener la rentabilidad. Para el manteni -
 miento de la capa de lecho fluidificado se necesita un ni-

vel constante de CO en el gas en circuito cerrado, que se logra sobre el catalizador preparado de modo especial mediante oxidación de CO para formar CO_2 y eliminación del dióxido de carbono mediante un lavado con lejía de sosa.

5 En ese procedimiento es desventajoso el tener -
que mantener precauciones de seguridad especiales durante la adición del oxígeno puro con el fin de evitar descomposiciones espontáneas por causa del elevado contenido de -
etileno y monóxido de carbono. Además de ello es desventa
10 joso el hecho de que el dióxido de carbono formado por -
oxidación debe ser eliminado por lavado desde el gas en -
circuito cerrado. A continuación, se deben eliminar desde el agua de lavado, en un procedimiento realizado por separado, dicloroetano y otros hidrocarburos clorados.

15 En las DT-AS 1.518.930, 1.518.931 y 1.518.932 se describen procedimientos, en los cuales se hacen reaccionar etileno, oxígeno y cloruro de hidrógeno, en la proporción molar (1,02 a 1,2) : (0,5 a 1,0) : 2,0, a 200 hasta 250°C y 0,7 hasta 3,5 bares, en presencia de un catalizador de -
20 $\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en un lecho fluidificado. Los gases de reacción son enfriados en una 1ª etapa de condensación a 70 hasta 100°C y en una 2ª etapa de condensación a 0 hasta 40°C. A partir de las porciones gaseosas no condensables se separa por lavado el 1,2-dicloroetano restante con un disolvente orgánico
25 desde el que se separa dicloroetano en una columna de desorción. Los gases lavados, que siguen conteniendo todavía porcio

nes de hidrocarburos clorados y el disolvente orgánico, son quemados o son conducidos directamente al aire libre.

La cantidad del gas de escape, en el caso del empleo preferido de aire como portador de oxígeno, es tan grande, y el contenido de compuestos combustibles es tan pequeño que se deben consumir medios de calefacción ajenos, por ejemplo aceite combustible para calefacción, con el fin de mantener la temperatura necesaria para la combustión.

Una evacuación directa al aire libre de los gases de escape apenas se puede realizar todavía hoy día, a la vista del contenido de hidrocarburos clorados y de otro tipo, por ejemplo disolventes, basándose en las leyes vigentes.

Además de estas dificultades para la manipulación de cantidades tan grandes de gases de escape aparecen forzadamente también pérdidas de etileno, dicloroetano y disolventes orgánicos.

Finalmente la DT-OS 2.626.133 describe un procedimiento cíclico para la preparación de 1,2-dicloroetano por oxihidrocloración de etileno, en el cual se conduce en circuito cerrado, sin lavado, 80 a 98% en volumen de los gases no condensables. El gas en circuito cerrado contiene aproximadamente 0,1 a 10% en volumen de etileno y de oxígeno y menos de 20% en volumen de 1,2-dicloroetano. En cada caso se extrae desde el circuito del sistema 2 a 20% en volumen del gas en circuito cerrado. Los gases de reacción son enfriados sucesivamente en una torre de refrigeración a 82 hasta 121°C, en un 1º condensador a 32º hasta 49°C y

en un 2º condensador a 27 hasta 38°C, con el fin de eliminar desde ellos en lo esencial dicloroetano y agua. Como gas oxidante se utiliza en este procedimiento en lo esencial oxígeno puro.

5 La adición de oxígeno se efectúa en el caso del procedimiento de la DT-OS 2.626.133 con la corriente de las sustancias de partida directamente en la zona de reacción y constituye, por consiguiente, un riesgo para la seguridad, ya que apenas puede evitarse una reunión entre oxígeno -
10 esencialmente puro y etileno. La adición de oxígeno esencialmente puro al gas en circuito cerrado delante del reactor tampoco es posible en el caso de la composición de gases - que se indica en el ejemplo de la DT-OS 2.626.133 del gas en circuito, a causa del peligro de inflamación. El límite inferior de explosión de tales mezclas de gases se encuentra
15 inferior de explosión de tales mezclas de gases se encuentra en un valor muy bajo, a saber dependiendo del contenido de oxígeno en la mezcla gaseosa, se encuentra en 3,0 a 6,0% en volumen, calculado como suma de los gases combustibles etileno, 1,2-dicloroetano, monóxido de carbono y subproductos orgánicos. De este bajo límite de explosión de las sustancias etileno, monóxido de carbono, 1,2-dicloroetano y -
20 subproductos orgánicos resultan considerables dificultades, que constituyen ciertamente también la razón de que técnicamente no hayan logrado ninguna importancia todos los procedimientos hasta ahora desarrollados con gases en circuito
25 cerrado.

El procedimiento del presente invento está carac-

terizado, por lo tanto, por el hecho de que los gases de reacción son enfriados en una 3ª etapa de condensación, bajo presión a una temperatura que se encuentra entre 5 y -18°C, solamente hasta tanto que todavía quede en el gas - en circuito cerrado 0,5 a 3% en volumen, preferiblemente 0,5 a 1,5% en volumen, de 1,2-dicloroetano en el gas en - circuito cerrado, y de que el oxígeno consumido se repone por introducción de oxígeno puro directamente en el gas - en circuito cerrado delante del reactor hasta un contenido de 12 a 25% en volumen, preferiblemente de 15 a 21% en volumen.

Además de ello, el procedimiento según el invento puede estar caracterizado preferiblemente porque

a) se ajusta el contenido total del gas en circuito cerrado en cuanto a los componentes combustibles - etileno, 1,2-dicloroetano, monóxido de carbono y subproductos orgánicos a valores por debajo del límite de explosión inferior situado entre 3 y 6% en volumen (en el caso de contenidos de oxígeno de 25 a 12% en volumen).

1) empleando las sustancias de partida etileno, oxígeno y cloruro de hidrógeno en la proporción molar - (1,00 a 1,10) : (0,50 a 0,70) : 2,00;

2) oxidando monóxido de carbono en presencia - del catalizador en 50 a 100, preferiblemente 60 a 90% en moles, para formar dióxido de carbono; y

3) manteniendo el contenido necesario del gas - en circuito cerrado en cuanto a gas inerte, por introduc-

ción de la cantidad calculada de aire y/o de gas inerte.

b) se eliminan los componentes combustibles etileno, 1,2-dicloroetano, monóxido de carbono y subproductos orgánicos de un modo en sí conocido con agentes de absorción usuales, individualmente o en conjunto, parcial o totalmente, desde el gas en circuito cerrado, antes de la adición del oxígeno puro.

c) manteniendo constante la cantidad del gas en circuito cerrado se garantiza una fluidificación a fondo uniforme del lecho de catalizador.

d) se regula a un valor entre 12 y 25% en volumen el rendimiento de catalizador por modificación del contenido de oxígeno en el gas en circuito cerrado delante del reactor .

e) se vigila constantemente por análisis la composición del gas en circuito cerrado después de la adición de oxígeno delante del reactor.

f) se enfrían los gases de reacción bajo presión en una 1ª etapa de condensación a 70 hasta 100°C y en una 2ª etapa de condensación a 37 hasta 40°C.

En particular el invento concierne finalmente también a un procedimiento para la preparación de 1,2-dicloroetano por oxiclорación de etileno con cloruro de hidrógeno y un gas que contiene oxígeno molecular, preferiblemente aire, en la fase gaseosa a temperaturas de 200 a 250°C, en presencia de un catalizador que consiste en cloruro de cobre divalente sobre un soporte, en un lecho fluidificado,

enfriándose los gases de reacción, bajo presión, en una 1ª etapa de condensación a 70 hasta 100°C y en una 2ª etapa de condensación a 0 hasta 40°C, después de lo cual se retiran el 1,2-dicloroetano separado por condensación y el agua, mientras que los gases de partida no reaccionados y los gases inertes son conducidos predominantemente en circuito cerrado, el cual procedimiento está caracterizado porque se enfrían los gases de reacción en la 2ª etapa de condensación a 37 hasta 40°C y en una 3ª etapa de condensación, bajo presión, a una temperatura situada entre 5 y 18°C sólo hasta tanto que quede todavía 0,5 a 3% en volumen, preferiblemente 0,5 a 1,5% en volumen, de 1,2-dicloroetano en el gas en circuito cerrado, y porque el oxígeno consumido se repone mediante introducción de oxígeno puro directamente en el gas en circuito cerrado delante del reactor, hasta un contenido de 12 a 25% en volumen, preferiblemente de 15 a 21% en volumen.

La proporción molar de los gases de partida etileno : oxígeno : cloruro de hidrógeno es preferiblemente de (1,00 a 1,04) : (0,50 a 0,60) : 2,00. La reacción se lleva a cabo preferentemente a una presión de 0,7 a 3,5 bares. Entonces el mismo margen de presiones es eficaz también en las tres etapas de condensación. Como catalizador se puede utilizar por ejemplo el catalizador de $\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ descrito en la DT-AS 1.518.932. El gas en circuito cerrado no es lavado con lejía de sosa, sino es conducido directamente de retorno al reactor.

El 1,2-dicloroetano que queda en el gas en circuito cerrado aumenta el grado de conversión de etileno en el reactor, sin que aumente la combustión de etileno para formar CO y CO₂. Esto significa que se hace reaccionar etileno adicional para formar 1,2-dicloroetano. Sin embargo, el 1,2-dicloroetano juntamente con etileno, monóxido de carbono y subproductos orgánicos, constituyen una carga para el límite de explosión inferior, dado que la suma de todas estas sustancias, dependiendo del contenido de oxígeno, no debe exceder de 3 a 6% en volumen.

El catalizador de CuCl₂/Al₂O₃ utilizado oxida CO en un grado de 50 a 100% en moles, especialmente de 60 a 90% en moles, para formar CO₂ en las condiciones de reacción indicadas, de manera que el contenido de CO del gas en circuito es ajustado prontamente a un contenido constante de 0,5 a 2,5% en volumen. A diferencia de la DT-AS 1.618.701 se puede conducir en circuito cerrado el dióxido de carbono, sin que se perjudique por ello la eficacia del catalizador.

Para el tratamiento de los gases no condensables ya se han efectuado diferentes propuestas. Así, por ejemplo, se propuso quemar catalíticamente el gas y recuperar cloruro de hidrógeno, o tratarlo ulteriormente con cloro y obtener 1,2-dicloroetano, o conducirlo como cantidad total a través de una instalación de absorción y retirar los restos de hidrocarburos, o lavarlo con un disolvente orgánico y a continuación quemarlos. Todos estos procedimientos son

muy costosos.

Según el procedimiento, de acuerdo con el invento, necesitan eliminarse desde el gas en circuito cerrado, para mantener las cantidades, sólo las cantidades de CO y CO₂ que se han acabado de formar por combustión de etileno en cada paso a través del reactor de lecho fluidificado. Esta cantidad de gas de escape corresponde a 1 hasta 10% en volumen de la cantidad del gas en circuito cerrado. Con el fin de evitar las pequeñas pérdidas que todavía aparecen con esta cantidad, este gas de escape puede ser conducido a través de agentes de absorción, por ejemplo carbón activo, pudiendo añadirse al condensado que resulta en la 2ª etapa de condensación, la mezcla de agua e hidrocarburos que resulta al volver a activar el carbón activo. No obstante, también se puede conducir a través de una instalación de combustión la pequeña cantidad de gas de escape.

Otra ventaja del procedimiento consiste en que éste permite variar el rendimiento del catalizador con la cantidad de oxígeno que es repuesta. Permaneciendo constante la cantidad de gas en circuito cerrado y manteniéndose por consiguiente el lecho fluidificado del catalizador, se puede modificar la adición de nueva aportación de oxígeno hasta tanto que se pueda ajustar a 10 hasta 100% el rendimiento de espacio-tiempo. Esta posibilidad permite utilizar reactores en este amplio margen.

Según el procedimiento del invento se logran rendimientos de 1,2-dicloroetano los cuales, referido al etil-

lano empleado, se encuentran en valores superiores a la cantidad que hasta ahora era quemada en el gas de escape. Aparecen mejoras de 2,5 a 5% de la teoría. El rendimiento se encuentra en 98 a 100% de la teoría, referido al cloruro de hidrógeno empleado.

Con ayuda de los dibujos anejos se explicará con mayor detalle el procedimiento según el invento. A través de la conducción 1 y del calentador previo 2 se introduce etileno, simultáneamente con cloruro de hidrógeno a través de la conducción 3 y del calentador previo 4, dentro del reactor de lecho fluidificado 7. A través de la conducción 5 y del calentador previo 6 se introduce aire en el reactor 7. Dentro del reactor 7 se encuentra un catalizador de cloruro de cobre divalente. La oxiclорación es exotérmica, y la temperatura es mantenida por ejemplo en 220 a 235°C mediante un circuito cerrado de agua caliente. La presión en todo el sistema es en tal caso de 3 bares. A través de un ciclón el gas llega a través de la conducción 8 dentro de la primera etapa de condensación 9, en donde se enfría el gas a aproximadamente 80°C con agua de reacción procedente de recipientes separadores 12 a través de la bomba 17 y de la conducción 18. De este modo se condensan el cloruro de hidrógeno no consumido y la máxima cantidad de agua de reacción. A través de la conducción 10 y del refrigerante 11 (2ª etapa de condensación) el gas es enfriado a aproximadamente 40°C. Se condensan 1,2-dicloroetano y el agua restante y son separados de modo aproximado en el recipient

te separador 12. El agua es devuelta a la etapa de condensación 9 y es retirada a través de la conducción 26 para su tratamiento. El dicloroetano bruto es retirado del recipiente separador 12 a través de la conducción 15 y de la bomba 5 16 hacia la etapa de purificación. Las porciones gaseosas no condensadas son enfriadas en el refrigerador 13 (3ª etapa de condensación) a una temperatura situada entre 5 y 18° C, hasta tanto que queden en el gas de 0,5 a 3% en volumen de 1,2-dicloroetano. En el separador sedimentador 14 se recoge 1,2-dicloroetano subsiguientemente condensado y se le devuelve al recipiente separador 12. El gas remanente es devuelto al reactor 7 a través de la conducción 20, el compresor 21, la conducción 22, el calentador previo 24 y la conducción 25,

15 Previamente se introduce en el gas en circuito cerrado en la conducción 22 a través de la conducción 23, después de intenso mezclado a fondo, una cantidad tal de oxígeno que la cantidad total de O_2 en el gas en circuito cerrado adopta un valor deseado, situado entre 12 y 25% en 20 volumen. Antes de la adición de oxígeno en la conducción 22 se puede intercalar detrás del compresor 21 también una instalación de absorción 27 con agentes de absorción líquidos o sólidos, a través de los cuales se conduce convenientemente la totalidad del gas no condensable. La composición 25 del gas es vigilada constantemente por análisis después de la adición de oxígeno delante del reactor, con el fin de evitar la aparición de mezclas inflamables en el gas en cir

cuito cerrado. Después de alcanzarse la necesaria cantidad
 de gas se limita la introducción de aire a través de la -
 conducción 5, es decir sólo se introduce una cantidad de
 5 aire tal que permanezca casi constante el contenido de ni-
 trógeno en el sistema. Para mantener constantes las canti-
 dades de gases se retira a través de la conducción 19 ó 28
 la cantidad de gas, que corresponde a la combustión de -
 etileno para formar CO y CO₂, y se le somete a tratamiento
 de modo en sí conocido. A través de la conducción 29 se -
 10 puede añadir gas inerte.

En los siguientes Ejemplos 1 a 6 se han logrado -
 todos los resultados en un reactor de lecho fluidificado
 con un diámetro interior de 3,0 metros y una altura total
 de 29,9 metros. Como catalizador se empleó cloruro de co-
 15 bre divalente, aplicado sobre óxido de aluminio, con al-
 rededor de 4% en peso de cobre. La cantidad de cataliza-
 dor fue en promedio de 48.700 kg.

EJEMPLO 1

(de acuerdo con el estado de la técnica; modo de funciona-
 20 miento con una sola pasada de los gases, con aire como por-
 tador de oxígeno).

Etileno y cloruro de hidrógeno son calentados por
 separado a 145 hasta 150°C en la proporción molar de 1,05:
 2,00 y luego son introducidos en común en el fondo distri-
 25 buidor del reactor. Al mismo tiempo se calienta previamen-
 te aire a 150 hasta 160°C y se la introduce por debajo del

fondo del reactor. En el reactor están presentes etileno, cloruro de hidrógeno y oxígeno en la proporción molar 1,05: 2,00 : 0,63 y reaccionan principalmente para formar 1,2-dicloroetano con desprendimiento de calor. El calor que se libera es evacuado de modo conocido con enfriamiento por agua a alta presión, obteniéndose vapor de agua. La temperatura en el reactor es de 223°C y la presión es de 3 bares. Por condensación en 2 etapas (1ª etapa 90°C; 2ª etapa 10°C) se separa o sedimenta 1,2-dicloroetano. El gas no condensable es conducido a través de un sistema de lavado por absorción con hidrocarburos aromáticos en calidad de agentes de absorción y se introduce en una instalación de combustión. Detrás del sistema de lavado el gas tenía la siguiente composición:

15	Oxígeno	9 % en volumen
	Nitrógeno	87,75 % en volumen
	Monóxido de carbono	0,5 % en volumen
	Dióxido de carbono	1,5 % en volumen
	1,2-dicloroetano	50 a 100 ppm
20	Etileno	1,2% en volumen
	Hidrocarburos aromáticos	20 ppm.

Dado que este gas tiene sólo un escaso poder calorífico su temperatura de combustión debe alcanzarse mediante medios de calefacción ajenos, por ejemplo aceite combustible para calefacción.

El agente de absorción aromático es liberado de los hidrocarburos disueltos en una instalación de desor -

ción, dispuesta por separado. El agente de absorción es añ
dido nuevamente al sistema de lavado, y los hidrocarburos
desorbidos son devueltos a la 2ª etapa de condensación. El
grado de conversión de etileno es de 95,9%, y el rendimien
5 to de catalizador es de 255 g de 1,2-dicloroetano/kg de ca
talizador y hora. El rendimiento de 1,2-dicloroetano se -
encuentra en 92,1% de la teoría, calculado con respecto a
etileno empleado.

Los Ejemplos 2 a 6 son ejemplos de acuerdo con el
10 invento.

EJEMPLO 2

Etileno, cloruro de hidrógeno y aire son añadidos
al reactor en la proporción molar 1,04 : 2,00 : 0,55 de O₂
(en forma de aire) igual que en el Ejemplo 1. Después de la
15 primera carga del reactor, en lugar de introducir aire, el
gas de reacción no condensable, sin ser conducido a través
de un sistema de lavado por absorción, es comprimido a 5,5
bares y es concentrado con oxígeno gaseoso puro hasta un -
contenido de oxígeno de 21% en volumen. Después de calen -
20 tar previamente a 150 hasta 160°C se le añade, por debajo
del fondo distribuidor, al reactor. La evacuación del calor
de reacción y la condensación se efectúan igual que en el
Ejemplo 1, pero el gas de reacción es enfriado en la 2ª -
etapa de condensación a 37 hasta 40°C y en la 3ª etapa de
25 condensación a 7°C.

Antes de la adición de oxígeno el gas en circui-

to cerrado tiene la siguiente composición en % en volumen:

	Oxígeno	10,3
	Nitrógeno	32,70
	Monóxido de carbono	2,5
5	Dióxido de carbono	52,5
	1,2-dicloroetano	0,81
	Etileno	0,62
	Otros componentes combustibles	< 0,5

Dado que sólo se extraen del circuito pequeñas -
 10 cantidades de este gas, el grado de conversión de etileno
 es 99,81%. Sólo pasan a extraerse del circuito las canti-
 dades de gas que se forman por combustión de etileno para
 formar monóxido de carbono y dióxido de carbono. El rendi-
 miento de 1,2-dicloroetano es de 96,48% de la teoría, refe-
 15 rido a la cantidad empleada de etileno. El rendimiento de
 catalizador se encuentra en 280 g/kg de catalizador y hora.

EJEMPLO 3

Etileno, cloruro de hidrógeno y aire son introdu-
 cidos en el reactor, igual que en el Ejemplo 2. La adición
 20 de oxígeno se efectúa hasta tanto que el gas en circuito -
 cerrado sólo sea enriquecido a 16,5% en volumen de oxígeno.

El rendimiento de catalizador es de 166 g de 1,2-
 dicloroetano/kg de catalizador y hora.

El grado de conversión de etileno se encuentra en
 25 99,78% y el rendimiento de 1,2-dicloroetano está en 96,52%

de la teoría, referido a la cantidad empleada de etileno.

El gas en circuito cerrado tiene antes de la adición de oxígeno, la siguiente composición en % en volumen:

	Oxígeno	10,5
5	Nitrógeno	55,4
	Monóxido de carbono	2,2
	Dióxido de carbono	30,0
	1,2-dicloroetano	0,8
	Etileno	0,6
10	Otros componentes combustibles	< 0,5

EJEMPLO 4

Si, en condiciones por lo demás iguales que en los Ejemplos 2 y 3, el enriquecimiento con oxígeno del gas en circuito cerrado se realiza sólo hasta llegar a 13,0% en volumen, entonces, a igualdad de cantidad de catalizador y a igualdad de cantidad de gas en circuito cerrado, el rendimiento de catalizador disminuye a 84 g de 1,2-dicloroetano/kg de catalizador y hora.

El grado de conversión y también el rendimiento apenas son alterados. El grado de conversión de etileno es de 99,71% y el rendimiento de 1,2-dicloroetano es de 96,49% de la teoría, referido a la cantidad empleada de etileno. El gas en circuito cerrado tiene, antes de la adición de oxígeno, la siguiente composición, en % en volumen:

	Oxígeno	11
	Nitrógeno	70,10
	Monóxido de carbono	1,72
	Dióxido de carbono	15,3
5	1,2-dicloroetano	0,79
	Etileno	0,6
	Otros componentes combustibles	< 0,5

EJEMPLO 5

Se trabaja como en el Ejemplo 2, con un enriquecimiento con oxígeno a 21% en volumen en el gas en circuito cerrado. En la 3ª etapa de condensación el gas de reacción es enfriado a 14°C (presión: 3 bares), de manera que el gas en circuito cerrado, antes de la adición de oxígeno, tiene la siguiente composición en % en volumen:

15	Oxígeno	10,3
	Nitrógeno	32,50
	Monóxido de carbono	2,40
	Dióxido de carbono	52,00
	1,2-dicloroetano	1,20
20	Etileno	0,38
	Otros componentes combustibles	< 0,5

El grado de conversión de etileno es de 99,86 % y el rendimiento de 1,2-dicloroetano, referido a la cantidad empleada de etileno, es de 96,62% de la teoría. Sin que haya aumentado la combustión de etileno (véase la Tabla) ha disminuido la proporción de etileno en el gas en circuito cerrado.

El rendimiento de catalizador es de 280 g de 1,2-dicloroetano/kg de catalizador y hora.

El gas extraído del circuito a través de la conducción 19 es conducido a través de un filtro de carbón activo para la recuperación de 1,2-dicloroetano.

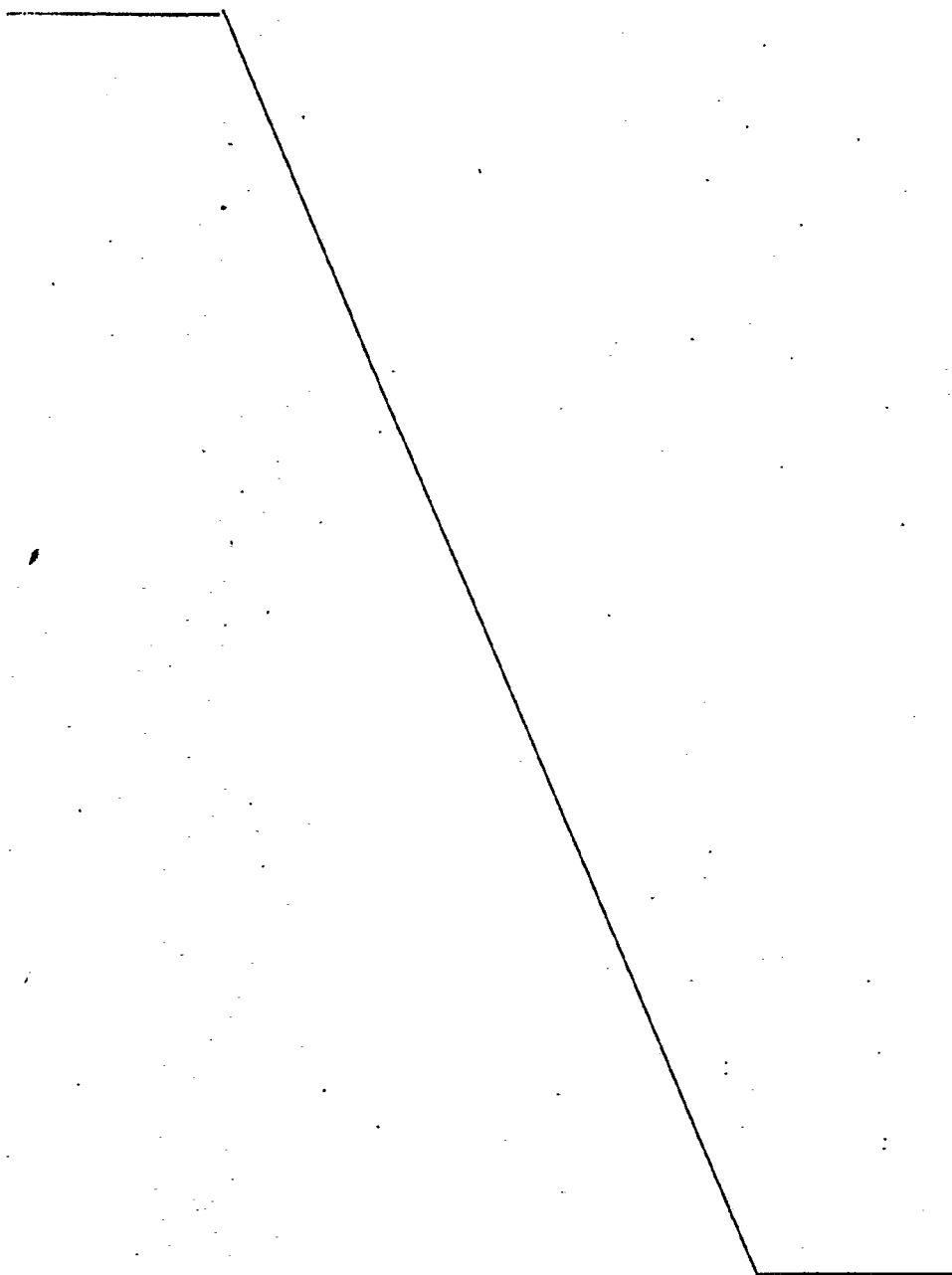
EJEMPLO 6

Se trabaja como en el Ejemplo 2 con un enriquecimiento con oxígeno hasta 21% en volumen en el gas en circuito cerrado. Después de la condensación, todo el gas es conducido a través de la instalación de absorción 27 con hidrocarburos aromáticos (alcoholbencenos) en calidad de agentes de absorción, con lo cual se eliminan desde el gas 1,2-dicloroetano y subproductos orgánicos. A continuación la parte predominante del gas es conducida en circuito cerrado, tal como se describe. Antes de la adición de oxígeno al gas en circuito cerrado tenía la siguiente composición, en % en volumen:

	Oxígeno	10,6
	Nitrógeno	32,8
20	Monóxido de carbono	2,5
	Dióxido de carbono	52,5
	Etileno	0,63

El gas restante procedente de la conducción 28 es introducido directamente a una combustión. Los hidrocarburos gaseosos absorbidos en la instalación de absorción son desorbidos y añadidos al recipiente separados 12.

El rendimiento de catalizador es de 280 g de 1,2-dicloroetano/kg de catalizador y hora. El rendimiento de 1,2-dicloroetano es de 96,49% de la teoría, y el grado de conversión de etileno está en 99,82%.



Tabla

Ejemplo Nº	Rendimiento de 1,2-di- cloroetano, referido al etileno em- pleado (% de la teoría)	Grado de con- versión de eti- leno (%)	Rendimiento de cataliza- dor (de 1,2- dicloroeta- no/kg de ca- talizador y hora)	Combustión de C_2H_4 para formar CO y CO_2 (% en peso)	1,2-dicloro- etano antes de añadir oxígeno por 23 (% en vo- lumen)	Grado de conver- sión de CO para formar CO_2 (% en mo- les)	Suma de todos los hidrocarburos com- bustibles y monóxido de carbono an- tes de la adición de oxígeno por 23 (% en volumen)
1	92,1	95,9	255	3,3	0,9	-	1,712
2	96,48	99,81	280	3,3	0,81	70	4,43
3	96,52	99,78	166	3,26	0,80	60	4,1
4	96,49	99,71	84	3,27	0,79	55	3,61
5	96,62	99,86	280	3,24	1,20	72	4,48
6	96,49	99,82	280	3,28	0	70	3,13

- REIVINDICACIONES -

1^a.- Procedimiento para la preparación de 1,2-dicloroetano por oxiclорación de etileno con cloruro de hidrógeno y un gas que contiene oxígeno molecular, preferiblemente aire, en la fase gaseosa a temperatura elevada en presencia de un catalizador que consiste en cloruro de cobre divalente sobre un soporte, en un lecho fluidificado, enfriándose los gases de reacción bajo presión en dos etapas de condensación, después de lo cual se retiran el 1,2-dicloroetano separado por condensación y el agua, mientras que los gases de partida no reaccionados y los gases inertes son conducidos predominantemente en circuito cerrado, caracterizado porque los gases de reacción son enfriados en una 3^a etapa de condensación, bajo presión a una temperatura que se encuentra entre 5 y 18°C, solamente hasta tanto que todavía quede en el gas en circuito cerrado 0,5 a 3% en volumen, preferiblemente 0,5 a 1,5% en volumen, de 1,2-dicloroetano y porque el oxígeno consumido se repone por introducción de oxígeno puro directamente en el gas en circuito cerrado delante del reactor hasta un contenido de 12 a 25% en volumen, preferiblemente de 15 a 21% en volumen.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, - caracterizado porque el contenido total del gas en circuito cerrado en cuanto a los componentes combustibles etileno, 1,2-dicloroetano, monóxido de carbono y subproductos orgánicos se ajusta a valores por debajo del límite de ex-

plosión inferior situado entre 3 y 6% en volumen (en el caso de contenidos de oxígeno de 25 a 12% en volumen), a) empleando las sustancias de partida etileno, oxígeno y cloruro de hidrógeno en la proporción molar (1,00 a 1,10) :

5 (0,50 a 0,70) : 2,00; b) oxidando monóxido de carbono en presencia del catalizador en 50 a 100, preferiblemente 60 a 90% en moles, para formar dióxido de carbono; y c) manteniendo el contenido necesario del gas en circuito cerrado en cuanto a gas inerte, por introducción de la cantidad calculada de aire y/o de gas inerte.

10

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 2^a, caracterizado porque se eliminan desde el gas en circuito cerrado, antes de la adición del oxígeno puro, los componentes combustibles etileno, 1,2-dicloroetano, monóxido de carbono y subproductos orgánicos de un modo en sí conocido con agentes de absorción usuales, de modo individual o en conjunto, parcial o totalmente.

15

4^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 2^a ó 3^a, caracterizado porque manteniendo constante la cantidad del gas en circuito cerrado se garantiza una fluidificación a fondo uniforme del lecho de catalizador.

20

5^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2^a a 4^a, caracterizado porque el rendimiento de catalizador se regula a un valor entre 12 y 25% en volumen, por modificación del contenido de oxígeno en el gas en circuito cerrado delante del reactor.

25

6^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones

nes 2ª a 5ª, caracterizado porque se vigila constantemente por análisis la composición del gas en circuito cerrado después de la adición de oxígeno delante del reactor.

5 7ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque se enfrían los gases de reacción bajo presión en una 1ª etapa de condensación a 70 hasta 100°C y en una 2ª etapa de condensación a 37 - hasta 40°C.

10 8ª.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para la preparación de 1,2-dicloroetano por oxiclорación de etileno con cloruro de hidrógeno y un gas que contiene oxígeno molecular, preferiblemente aire, en la fase gaseosa a temperaturas de 200 a 250°C en presencia de un catalizador que consiste en -
15 cloruro de cobre divalente sobre un soporte, en un lecho fluidificado, enfriándose los gases de reacción, bajo presión, en una 1ª etapa de condensación a 70 hasta 100°C y en una 2ª etapa de condensación a 0 hasta 40°C, después - de lo cual se retiran el 1,2-dicloroetano separado por -
20 condensación y el agua, mientras que los gases de partida no reaccionados y los gases inertes son conducidos predominantemente en circuito cerrado, se establece que se enfrían los gases de reacción en la 2ª etapa de condensación a 37 hasta 40°C y en una 3ª etapa de condensación, bajo -
25 presión, a una temperatura situada entre 5 y 18°C sólo - hasta tanto que todavía quede en el gas en circuito cerrado 0,5 a 3% en volumen, preferiblemente 0,5 a 1,5% en vo-

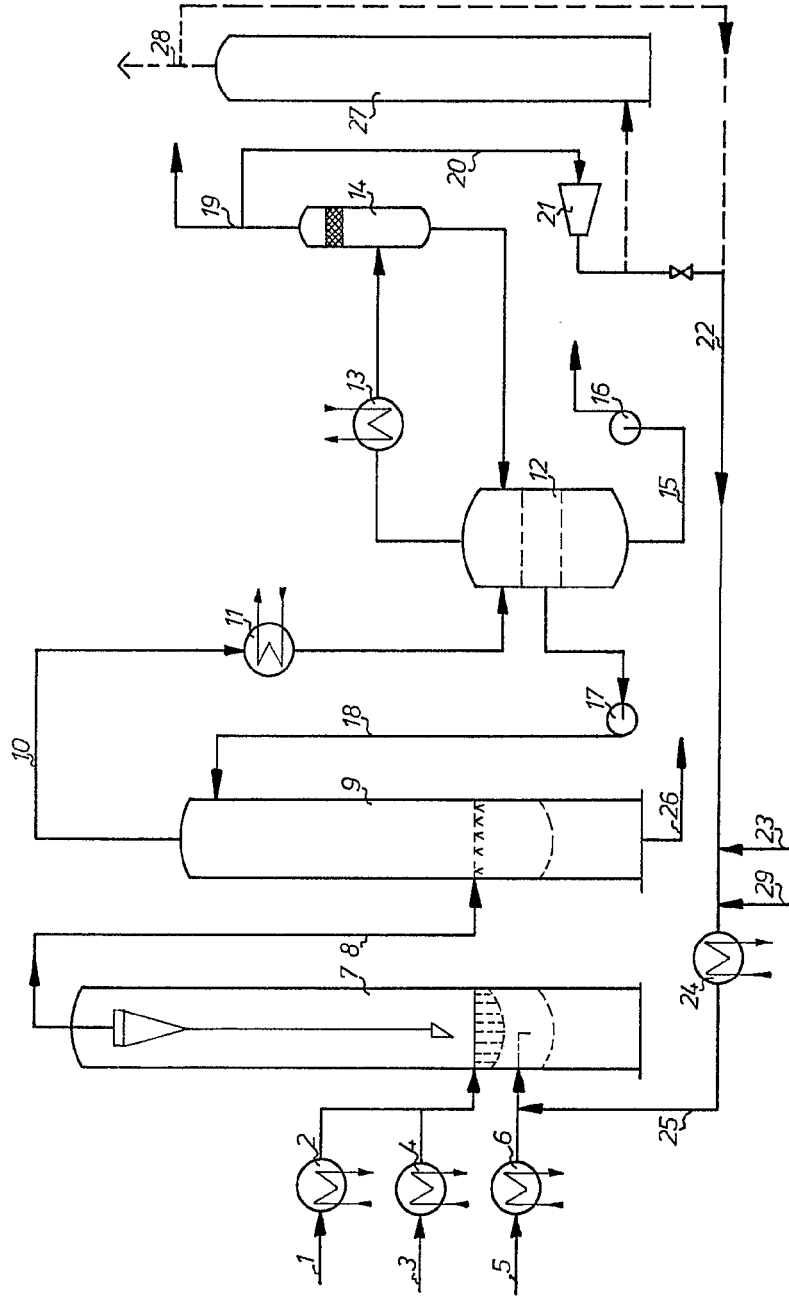
lumen, de 1,2-dicloroetano y porque el oxígeno consumido se repone mediante introducción de oxígeno puro directamente en el gas en circuito cerrado delante del reactor, hasta un contenido de 12 a 25% en volumen, preferiblemente 15 a 21% en volumen.

9.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 1,2-DICLOROETANO".

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola cara y de sus correspondientes dibujos.

Madrid, 28 MAR. 1978

CARLOS FERNÁNDEZ CANDELA
F.P.

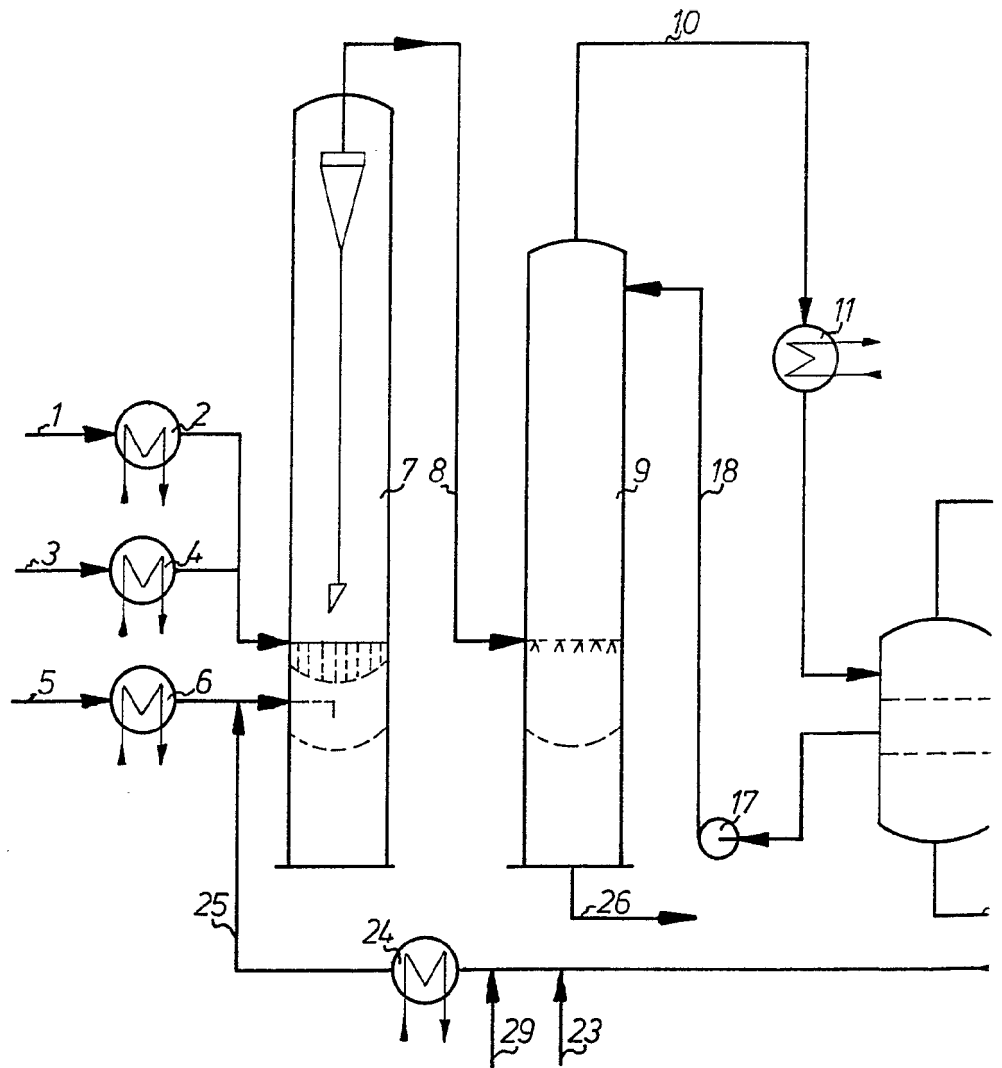


Madrid, 28 Mayo 1978

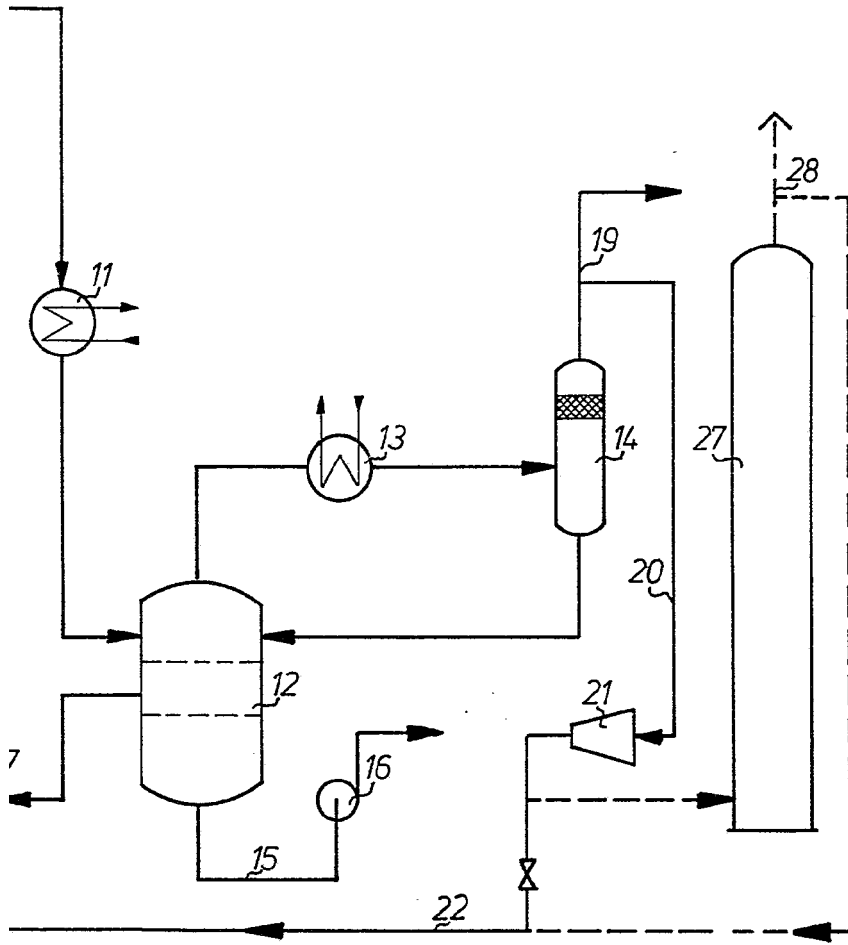
PABLOS ESPINOSA
P.R.

Escala variable

HOECHST AG.



Escala variable



Madrid, 28 Mayo 1978

CARLOS FERNANDEZ GONZALEZ
R.P.