

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 695**

51 Int. Cl.:
C07C 17/02 (2006.01)
C07C 19/045 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07765574 .4**
96 Fecha de presentación: **22.06.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2035357**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.03.2009**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE 1,2-DICLOROETANO.**

30 Prioridad:
26.06.2006 FR 0605717

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.02.2012

73 Titular/es:
SOLVAY S.A.
RUE DU PRINCE ALBERT, 33
1050 BRUXELLES, BE

72 Inventor/es:
BALTHASART, Dominique y
STREBELLE, Michel

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 373 695 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de 1,2-dicloroetano

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de 1,2-dicloroetano (DCE), a un procedimiento para la fabricación de cloruro de vinilo (VC), y a un procedimiento para la fabricación de policloruro de vinilo (PVC).

El DCE se prepara habitualmente mediante oxiclорación de etileno usando cloruro de hidrógeno (HCl) y una fuente de oxígeno, o mediante cloración de etileno usando cloro. La deshidrocloración de DCE mediante pirólisis da como resultado de este modo la producción de VC con liberación de HCl. La oxiclорación y cloración se llevan a cabo generalmente en paralelo, y el HCl producido en la pirólisis se usa en la oxiclорación.

10 Hasta la fecha, el etileno que es más de 99,8% puro se usa normalmente para la fabricación de DCE. Este etileno de pureza muy elevada se obtiene vía el craqueo de diversos productos del petróleo, seguido de numerosas operaciones de separación complejas y caras, a fin de aislar el etileno de los otros productos del craqueo y obtener un producto de pureza muy elevada.

15 Dado el coste elevado ligado a la producción de etileno de tal pureza elevada, y también la ventaja que podría haber desarrollando un procedimiento para la fabricación de VC mediante DCE en regiones favorables que carecen de capacidades de etileno accesibles, se han desarrollado diversos procedimientos para la fabricación de DCE usando etileno que tiene una pureza menor que 99,8%. Estos procedimientos tienen la ventaja de reducir los costes simplificando el curso de la separación de los productos resultantes del craqueo de productos del petróleo, y abandonando así separaciones complejas que no son beneficiosas para la fabricación de DCE.

20 De este modo, se han concebido diversos procedimientos para la fabricación de DCE partiendo de etileno que tiene una pureza menor que 99,8% producido mediante craqueo simplificado de etano.

Por ejemplo, la solicitud de patente WO 00/26164 describe un procedimiento para la fabricación de DCE mediante cloración de etileno obtenido mediante craqueo simplificado de etano, teniendo lugar la cloración en presencia de impurezas obtenidas durante el craqueo del etano sin ninguna otra purificación.

25 La solicitud de patente WO 03/48088 describe, por su parte, un procedimiento para la fabricación de DCE mediante deshidrogenación de etano, dando lugar a la formación de una fracción que comprende etano, etileno e impurezas que incluyen hidrógeno, fracción la cual se somete entonces a cloración y/u oxiclорación.

30 Estos procedimientos tienen la desventaja de que el etileno obtenido no se puede usar para un procedimiento de cloración/oxiclорación de etileno combinado, dado que el etileno contiene impurezas cuya presencia durante la reacción de oxiclорación podría provocar problemas de operación, a saber, un envenenamiento del catalizador con productos pesados y una conversión no económica del hidrógeno presente. Esta conversión de hidrógeno consumiría oxígeno de gran pureza, que de este modo se sacrificaría para una reacción indeseada y liberaría una gran cantidad de calor de reacción durante la conversión de hidrógeno en agua. Esta conversión limitaría entonces la capacidad del reactor de oxiclорación, que está generalmente ligada a la capacidad de intercambio de calor. Por lo tanto, se debe hacer una inversión inusualmente elevada a fin de asegurar la superficie de intercambio de calor, y de ese modo el volumen del reactor, inducida por la presencia de hidrógeno en la mezcla.

35 La opción adoptada de quemar el hidrógeno en un reactor separado, descrita en la solicitud WO 03/48088, no resuelve la dificultad, debido a que requiere una gran cantidad de oxígeno, una cantidad estequiométrica con respecto al hidrógeno, y también una gran superficie específica para el intercambio, a fin de eliminar este calor de combustión. Consiguientemente, tiene un consumo significativo de etileno, y puede tener problemas relacionados con la seguridad. Finalmente, la eliminación del agua formada provoca un incremento en los costes de producción.

40 También son conocidos los procedimientos en los que se obtiene VC mediante oxiclорación de etano, y no de etileno. Tales procedimientos no han encontrado una aplicación industrial hasta ahora, puesto que, como se llevan a cabo a temperaturas elevadas, dan como resultado una selectividad mediocre, con pérdida de los agentes reaccionantes usados, y costes para separar y destruir los subproductos, y también se caracterizan por problemas de comportamiento del material en un medio de oxiclорación corrosivo. Finalmente, habitualmente se encuentran problemas relacionados con el comportamiento de los catalizadores usados, debido a la vaporización gradual de sus constituyentes, y también relacionados con la deposición de estos constituyentes sobre la superficie fría del haz intercambiador.

45 Un objeto de la presente invención, por su parte, es proporcionar un procedimiento que usa etileno que tiene una pureza menor que 99,8%, que tiene la ventaja de reducir los costes relacionados con la producción de etileno de mayor pureza, y que tiene la ventaja de evitar los problemas mencionados anteriormente.

Para ello, la invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de DCE partiendo de una corriente de etano,

según el cual:

- a) la corriente de etano se somete a oxideshidrogenación catalítica, que produce una mezcla gaseosa que contiene etileno, etano sin convertir, agua y constituyentes secundarios;
- 5 b) la mencionada mezcla gaseosa se lava opcionalmente y se seca, produciendo de este modo una mezcla gaseosa seca;
- c) tras una etapa de purificación adicional opcional, dicha mezcla gaseosa seca se somete a una absorción A1 que consiste en separar dicha mezcla gaseosa en una fracción enriquecida con los compuestos que son más ligeros que etileno, que contiene parte del etileno (fracción A), y en una fracción F1;
- 10 d) la fracción A es transportada a un reactor de cloración, en el que la mayoría del etileno presente en la fracción A se convierte en 1,2-dicloroetano, y opcionalmente el 1,2-dicloroetano obtenido se separa de la corriente de productos derivada del reactor de cloración;
- e) opcionalmente, la corriente de productos derivada del reactor de cloración, de la que se ha extraído opcionalmente el 1,2-dicloroetano, se somete a una absorción A2 que consiste en separar dicha corriente en una fracción enriquecida con etano F2, la cual se transporta entonces de nuevo a la fracción F1, y en una fracción enriquecida con compuestos que son más ligeros que el etano F2';
- 15 f) la fracción F1, que contiene opcionalmente la fracción F2 recuperada en la etapa e) de la absorción A2, se somete a una desorción D que consiste en separar la fracción F1 en una fracción enriquecida con etileno (fracción B) y en una fracción F3, que contiene opcionalmente el 1,2-dicloroetano formado en el reactor de cloración que se extrae entonces si no ha sido extraído previamente, que se recicla a al menos una de las etapas de absorción, opcionalmente después de un tratamiento adicional destinado a reducir la concentración de compuestos que son más pesados que el etano en la fracción F3;
- 20 g) la fracción B es transportada a un reactor de oxiclорación en el que la mayoría del etileno presente en la fracción B se convierte en 1,2-dicloroetano, el 1,2-dicloroetano obtenido se separa de la corriente de productos derivada del reactor de oxiclорación y se añade opcionalmente al 1,2-dicloroetano formado en el reactor de cloración; y
- 25 la corriente de productos derivada del reactor de oxiclорación, de la que se ha extraído el 1,2-dicloroetano, que contiene opcionalmente una corriente adicional de etano introducida previamente en una de las etapas b) a g), se recicla opcionalmente a la etapa a) después de haber sido purgada opcionalmente de gases y/o después de un tratamiento adicional a fin de eliminar los productos clorados contenidos en ella.
- 30 Según la etapa a) del procedimiento según la invención, la corriente de etano se somete a una oxideshidrogenación catalítica, que produce una mezcla gaseosa que contiene etileno, etano sin convertir, agua y constituyentes secundarios.
- La corriente de etano sometida a la oxideshidrogenación catalítica puede ser químicamente pura o no. La corriente de etano usada puede contener hasta 70% en volumen de otros gases tales como metano, hidrógeno, etileno, oxígeno, nitrógeno y óxidos de carbono.
- 35 La corriente de etano usada ventajosamente contiene al menos 80% en volumen, preferiblemente al menos 90% en volumen, de forma particularmente preferible al menos 95% en volumen, y de forma muy particularmente preferible al menos 98% en volumen de etano. Si es necesario, el etano se puede separar de los compuestos secundarios que tienen un mayor punto de ebullición en cualquier dispositivo conocido, por ejemplo mediante absorción, extracción, difusión o destilación.
- 40 La corriente de etano sometida a la oxideshidrogenación catalítica puede ser una fuente de etano tal como está disponible en el mercado, pero también la corriente de productos derivada del reactor de oxiclорación, de la que se ha extraído el 1,2-dicloroetano, que contiene opcionalmente una corriente adicional de etano añadida a una de las etapas b) a g) y reciclada hasta la etapa h), o una mezcla de las dos.
- 45 La expresión "oxideshidrogenación catalítica (ODH)", también conocida como deshidrogenación oxidativa catalítica, se entiende que significa una oxidación parcial de etano mediante oxígeno en presencia de un catalizador.
- ODH puede tener lugar a una temperatura por encima de 650°C hasta 800°C, por debajo del intervalo de las temperaturas de craqueo térmico, o a una temperatura menor o igual a 650°C.
- 50 La presión a la que se lleva a cabo la etapa a) es ventajosamente al menos 1, preferiblemente al menos 1,5, y de forma particularmente preferible al menos 2 bares absolutos. Ventajosamente es como máximo 16, preferiblemente como máximo 11, y de forma particularmente preferible como máximo 6 bares absolutos.

El oxígeno introducido puede ser oxígeno o un gas que contiene oxígeno con otros gases inertes, tal como, por ejemplo, aire. Preferiblemente, se usa oxígeno. El oxígeno puede ser químicamente puro o no. De este modo, es posible usar una fuente muy pura de oxígeno que contiene al menos 99% en volumen de oxígeno, pero también una fuente de oxígeno que contiene menos de 99% en volumen de oxígeno. En este último caso, el oxígeno usado contiene ventajosamente más de 90% en volumen, y preferiblemente más de 95% en volumen de oxígeno. Se prefiere particularmente una fuente de oxígeno que contiene de 95 a 99% en volumen de oxígeno.

La cantidad de oxígeno introducido, basada en la cantidad de etano, es ventajosamente de 0,001 a 1 mol/mol, preferiblemente de 0,005 a 0,5 mol/mol, y de forma particularmente preferible de 0,05 a 0,3 mol/mol.

La ODH se puede llevar a cabo en cualquier dispositivo conocido. Ventajosamente, la ODH se lleva a cabo en un reactor o en una serie de reactores de tipo de lecho fijo que tienen uno o más lechos, entre los cuales se puede llevar a cabo una etapa de acondicionamiento térmico, o en un reactor o una serie de reactores de tipo de lecho fluido, preferiblemente adiabático o con control de la temperatura usando un fluido auxiliar dentro del reactor (reactor multitubular o intercambiador de calor sumergido en el lecho catalítico) o fuera del reactor. Los agentes reaccionantes se pueden mezclar previamente antes de la introducción en la zona de reacción. También se puede añadir diferentemente uno o más agentes reaccionantes, por ejemplo entre los lechos de un reactor de múltiples lechos. El reactor se puede equipar con medios de precalentamiento y con cualquier medio necesario para controlar la temperatura de la reacción. Un intercambiador cruzado permite ventajosamente que se recupere el calor de los productos formados para recalentar los productos entrantes.

Para llevar a cabo la ODH según la invención, se pueden usar diversos sistemas catalíticos.

De este modo, se hace mención de catalizadores a base de óxidos alcalino-térreos, tales como, por ejemplo, catalizadores de Li/MgO que operan generalmente a temperaturas por encima de 600°C. También se puede hacer mención de catalizadores a base de níquel (Ni). Los catalizadores que contienen molibdeno (Mo) y/o vanadio (V) tienen una ventaja particular. Estos catalizadores se basan generalmente en óxidos de estos elementos. Además contienen ventajosamente otros elementos tales como, por ejemplo, Cr, Mn, Nb, Ta, Te, Ti, P, Sb, Bi, Zr, Ni, Ce, Al, Ca o W.

Los catalizadores a base de vanadio (V) son más particularmente ventajosos.

Se prefieren los óxidos mixtos que contienen V y al menos algún otro elemento elegido de Mo, W, Nb, Ta, Te, Ti, P, Sb, Bi, Zr, Ni, Ce, Al y Ca.

Se prefieren particularmente óxidos mixtos que contienen tanto Mo como V, W y V, o Mo, W y V.

Entre aquellos que contienen Mo y V, se puede hacer mención de Mo-V-O, Mo-V-Zr-O, Mo-V-Ta-Sb-Zr-O, Mo-V-Ta-Sb-O, Mo-V-Nb-Te-O, Mo-V-Nb-Bi-Ni-O, Mo-V-Nb-Bi-O, Mo-V-Nb-Ni-O, Mo-V-Nb-Sb-Ca-O, Mo-V-Ta-Al-O, Mo-V-Ta-O, Mo-V-Al-O, Mo-V-Sb-O, Mo-V-Nb-O y Mo-V-Nb-Sb.

Entre aquellos que contienen W y V, se puede hacer mención de W-V-O, W-V-Nb-O, y W-V-Ta-O.

Entre aquellos que contienen Mo, W y V, se puede hacer mención de Mo-W-V-Ta-Te-Ti-P-Ni-Ce-O, Mo-W-V-Ta-Te-Ti-P-O, Mo-W-V-Te-Ti-P-Ce-O, Mo-W-V-Te-Ti-P-Ni-O, Mo-W-V-Te-Ti-P-O, Mo-W-V-Te-Ti-O, Mo-W-V-Te-P-O, Mo-W-V-Te-O, Mo-W-V-Ta-Te-Ti-P-Ni-Ce-O, Mo-W-V-Ta-Te-Ti-P-O, Mo-W-V-Te-Ti-P-Ce-O, Mo-W-V-Te-Ti-P-Ni-O, Mo-W-V-Te-Ti-P-O, Mo-W-V-Te-Ti-O, Mo-W-V-Te-P-O, Mo-W-V-Te-O, Mo-W-V-Nb-O, Mo-W-V-Sb-O, Mo-W-V-Ti-Sb-Bi-O, Mo-W-V-Ti-Sb-O, Mo-W-V-Sb-Bi-O, Mo-W-V-Zr-O, Mo-W-V-Nb-Ta-O, Mo-W-V-Nb-O y Mo-W-V-O.

También se podrían usar los catalizadores Ta-Ni-O, Nb-Ni-O y Nb-Ta-Ni-O.

Los catalizadores usados para ODH pueden estar soportados o no. En el caso cuando están soportados, el soporte que se puede usar posiblemente incluye sílice, alúmina, óxido de titanio, carburo de silicio, circonio, y sus mezclas, tales como óxidos mixtos.

Los catalizadores usados para ODH son ventajosamente resistentes a DCE.

El catalizador usado se puede colocar en un lecho o en tubos o fuera de esos tubos, de manera que se puede obtener un control de la temperatura mediante un fluido que rodea a estos tubos o que pasa a través de ellos.

La ODH de la corriente de etano da una mezcla gaseosa que contiene etileno, etano sin convertir, agua y constituyentes secundarios. Los constituyentes secundarios pueden ser monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, diversos compuestos que contienen oxígeno, tales como, por ejemplo, ácido acético o aldehídos, nitrógeno, metano, oxígeno, opcionalmente acetileno, y opcionalmente compuestos orgánicos que comprenden al menos 3 átomos de carbono.

Según una primera variante del procedimiento según la invención, la ODH tiene lugar a una temperatura por encima

de 650°C hasta 800°C.

Según una segunda variante del procedimiento según la invención, la ODH tiene lugar a una temperatura menor o igual a 650°C.

- 5 Ventajosamente, la ODH tiene lugar entonces a una temperatura menor o igual a 600°C, preferiblemente menor o igual a 550°C, de forma particularmente preferible menor o igual a 500°C, de forma más particularmente preferible menor o igual a 450°C, y de forma muy particularmente preferible menor o igual a 400°C. Una temperatura entre 200 y 400°C es particularmente ventajosa.

En este caso, el procedimiento según la invención tiene la ventaja de generar cantidades muy pequeñas de hidrógeno responsable de muchos inconvenientes.

- 10 Según esta segunda variante, ventajosamente la ODH hace imposible generar compuestos pesados que tienen un número de átomos de carbono mayor o igual a 3, tal como, por ejemplo, propileno y olefinas cuyo peso molecular es mayor que el de propileno, en cantidades problemáticas.

La segunda variante del procedimiento según la invención se prefiere a la primera.

- 15 Según la etapa b) del procedimiento según la invención, dicha mezcla gaseosa obtenida en la etapa a) se lava opcionalmente y se seca produciendo así una mezcla gaseosa seca.

- 20 La mezcla gaseosa obtenida en la etapa a) se puede lavar o no. Preferiblemente, se lava. El lavado de la mezcla gaseosa obtenida en la etapa a) se puede llevar a cabo por cualquier medio conocido. Preferiblemente, se lleva a cabo usando un líquido de lavado acuoso, preferiblemente alcalino, o usando un líquido no acuoso. Entre los líquidos de lavado acuosos, se puede hacer mención de hidróxido sódico, carbonato sódico, hidrogenocarbonato de sodio e hidróxido de sodio. Entre los líquidos no acuosos, se puede hacer mención de metilpirrolidona, aceites pesados y metanol. Mediante esta operación, se eliminan ventajosamente sólidos tales como carbón, compuestos de azufre, dióxido de carbono, hidrocarburos saturados o insaturados que son más pesados que el etileno, acetileno, especies ácidas tales como ácido acético o cloruro de hidrógeno, y aldehídos.

- 25 El secado de la mezcla gaseosa se puede llevar a cabo entonces por cualquier medio conocido, preferiblemente, el secado se lleva a cabo enfriando al final de una compresión de los gases y/o mediante adsorción sobre un secante sólido tal como un tamiz molecular, alúmina o cal.

La etapa de lavado, cuando tiene lugar, y la etapa de secado pueden tener lugar en cualquier orden. De este modo, es posible lavar y después secar la mezcla gaseosa, o secarla y después lavarla. Preferiblemente, dicha mezcla gaseosa obtenida en la etapa a) se lava y después se seca, produciendo así una mezcla gaseosa seca.

- 30 Después de la etapa b), la cantidad de agua en la mezcla gaseosa seca es ventajosamente menor o igual a 500 ppm, preferiblemente menor o igual a 10 ppm, y de forma particularmente preferible menor o igual a 1 ppm en volumen.

- 35 Se puede concebir una etapa de purificación adicional, preferiblemente una etapa de purificación química, de la mezcla gaseosa seca antes de que entre en el reactor de cloración, a fin de eliminar cualquier compuesto que no se desee en la cloración. Este puede ser el caso para acetileno, por ejemplo, formado durante la etapa a), pero también para el oxígeno, que es indeseado cuando está en exceso.

El acetileno se puede eliminar ventajosamente vía una hidrogenación, preferiblemente por medio del hidrógeno presente en la mezcla.

- 40 Esta etapa puede tener lugar, como más tarde, justo antes de la etapa de cloración. Puede tener lugar entre la etapa b) y la etapa c), durante la etapa c), o justo antes de la etapa d). Preferiblemente, tiene lugar entre la etapa b) y la etapa c).

- 45 Después de la etapa b) definida anteriormente, y la etapa de purificación adicional opcional, dicha mezcla gaseosa seca se somete a la etapa c) de absorción A1, que consiste en separar dicha mezcla gaseosa en una fracción enriquecida con los compuestos que son más ligeros que el etileno que contiene parte del etileno (fracción A), y en una fracción F1.

De este modo, la mezcla gaseosa seca se somete a una etapa de absorción A1 en la que dicha corriente se pone en contacto preferiblemente con un agente de lavado que contiene DCE.

La expresión "agente de lavado que contiene DCE", o más simplemente "agente de lavado", se entiende que significa una composición en la que el DCE está presente en el estado líquido.

- 50 El agente de lavado que se puede usar para la etapa de absorción A1 contiene por lo tanto ventajosamente DCE en

el estado líquido. La presencia, en dicho agente de lavado, de otros compuestos no se excluye en absoluto del alcance de la invención. Sin embargo, se prefiere que el agente de lavado contenga al menos 50% en volumen de DCE, más particularmente al menos 80% en volumen, y lo más particularmente preferible al menos 95% en volumen.

5 El agente de lavado usado para la etapa de absorción A1 puede estar compuesto de agente de lavado reciente de cualquier origen, por ejemplo DCE bruto que sale de la unidad de cloración, DCE bruto que sale de la unidad de oxiclорación, o una mezcla de los dos que no se ha purificado. También puede estar compuesto de dicho DCE que se ha purificado previamente, o toda o parte de la fracción F3 recuperada durante la etapa de desorción D del procedimiento según la invención que contiene opcionalmente el DCE formado en el reactor de cloración y extraído en la etapa de desorción, después de un tratamiento adicional opcional que hace posible reducir la concentración, en la fracción F3, de los compuestos que son más pesados que el etano, como se explica más abajo, opcionalmente con la adición de agente de lavado reciente.

10 Preferiblemente, el agente de lavado usado para la etapa de absorción A1 está compuesto de toda o parte de la fracción F3 recuperada durante la etapa de desorción D del procedimiento según la invención que contiene opcionalmente el DCE formado en el reactor de cloración y extraído en la etapa de desorción, después del tratamiento opcional mencionado anteriormente, opcionalmente con la adición de agente de lavado reciente. En el caso en el que el DCE formado en el reactor de cloración se aísla de la corriente de productos derivada del reactor de cloración a la salida de la cloración, en una manera particularmente preferida, el agente de lavado usado para la etapa de absorción A1 está compuesto de toda o parte de la fracción F3 recuperada durante la etapa de desorción D del procedimiento según la invención, después del tratamiento opcional mencionado anteriormente, con la adición de agente de lavado reciente (para compensar pérdidas de agente de lavado durante las etapas de absorción y desorción).

15 El tratamiento adicional opcional mencionado anteriormente que hace posible reducir la concentración, en la fracción F3, de los compuestos que son más pesados que el etano, preferiblemente de los compuestos que comprenden al menos 3 átomos de carbono, puede ser una etapa de desorción de los compuestos que son más pesados que el etano y más ligeros que la fracción F3, o una etapa de destilación de la fracción F3. Preferiblemente, consiste en desorber los compuestos que son más pesados que el etano y más ligeros que la fracción F3. Preferiblemente, tiene lugar este tratamiento de la fracción F3.

20 Una ventaja esencial reside en el hecho de que la presencia de este DCE es de ningún modo problemática, puesto que es el compuesto formado principalmente durante la oxiclорación o cloración.

25 La relación entre las respectivas producciones de agente de lavado y etileno a extraer de la mezcla gaseosa seca no es crítica, y puede variar en gran medida. En la práctica, sólo está limitada por el coste de la regeneración del agente de lavado. En general, la producción de agente de lavado es al menos 1, preferiblemente al menos 5 y de forma particularmente preferida al menos 10 toneladas por tonelada de mezcla gaseosa seca. En general, la producción de agente de lavado es como máximo 100, preferiblemente como máximo 50, y de forma particularmente preferible como máximo 25 toneladas por tonelada de etileno y etano a extraer de la mezcla gaseosa seca.

30 La etapa de desorción A1 se lleva a cabo ventajosamente usando un absorbedor, tal como, por ejemplo, un absorbedor de película ascendente o de película descendente, o una columna de absorción seleccionada de columna de platos, columna con empaquetamiento aleatorio, columnas con empaquetamiento estructurado, columnas que combinan uno o más de los elementos internos mencionados anteriormente, y columnas de pulverización. La etapa de absorción A1 se lleva a cabo preferiblemente usando una columna de absorción, y de manera particularmente preferida usando una columna de absorción de platos.

35 La columna de absorción está equipada ventajosamente con accesorios asociados, tales como, por ejemplo, al menos un condensador o enfriador, que es interno o externo a la columna.

40 La etapa de absorción A1 mencionada anteriormente se lleva a cabo ventajosamente a una presión de al menos 15, preferiblemente de al menos 20, y de manera particularmente preferida de al menos 25 bares absolutos. La etapa de absorción A1 se lleva a cabo ventajosamente a una presión de como máximo 40, preferiblemente como máximo 35, y de manera particularmente preferida como máximo 30 bares absolutos.

45 La temperatura a la que se lleva a cabo la etapa de absorción A1 es ventajosamente al menos -10, preferiblemente al menos 0, y de manera particularmente preferible al menos 10°C en la parte superior del absorbedor o de la columna de absorción. Ventajosamente es como máximo 60, preferiblemente como máximo 50, y de manera particularmente preferida como máximo 40°C en la parte superior del absorbedor o de la columna de absorción.

50 La temperatura en la parte inferior del absorbedor o de la columna absorción es al menos 0, preferiblemente al menos 10, y de manera particularmente preferida al menos 20°C. Ventajosamente es como máximo 70, preferiblemente como máximo 60, y de manera particularmente preferida como máximo 50°C.

La etapa c) de absorción A1 consiste en separar dicha mezcla gaseosa en una fracción enriquecida con los compuestos que son más ligeros que etileno, que contiene parte del etileno (fracción A), y en una fracción F1.

La fracción A está enriquecida con los compuestos que son más ligeros que el etileno. Estos compuestos son generalmente metano, nitrógeno, oxígeno, hidrógeno y monóxido de carbono.

5 Ventajosamente, la fracción A contiene al menos 70%, preferiblemente al menos 80%, y de manera particularmente preferida al menos 85% en peso de los compuestos que son más ligeros que el etileno contenido en la mezcla gaseosa seca. Ventajosamente, la fracción A contiene como máximo 99,99%, preferiblemente como máximo 99,95%, y de manera particularmente preferida como máximo 99,9% en peso de los compuestos que son más ligeros que el etileno contenido en la mezcla gaseosa seca.

10 La fracción A se caracteriza por un contenido de acetileno que es ventajosamente menor o igual a 0,01%, preferiblemente menor o igual a 0,005% y de forma particularmente preferible menor o igual a 0,001% en volumen con relación al volumen total de la fracción A.

Ventajosamente, la fracción A contiene como máximo 20%, preferiblemente como máximo 10%, y de manera particularmente preferida como máximo 5% de etano con relación al volumen total de la fracción A.

15 La fracción A se caracteriza por un contenido de compuestos que comprenden al menos 3 átomos de carbono que es ventajosamente menor o igual a 0,01%, preferiblemente menor o igual a 0,005% y de forma particularmente preferible menor o igual a 0,001% en volumen con relación al volumen total de la fracción A.

20 La fracción A se caracteriza por un contenido de compuestos de azufre que es ventajosamente menor o igual a 0,005%, preferiblemente menor o igual a 0,002% y de forma particularmente preferible menor o igual a 0,001% en volumen con relación al volumen total de la fracción A.

La fracción A contiene al menos 10%, preferiblemente 20% y de forma particularmente preferible al menos 40% del etileno contenido en la mezcla gaseosa seca. La fracción A contiene ventajosamente como máximo 90%, preferiblemente como máximo 80% y de forma particularmente preferible como máximo 60% del etileno contenido en la mezcla gaseosa seca.

25 Ventajosamente, la fracción F1 contiene como máximo 30%, preferiblemente como máximo 20%, y de manera particularmente preferida como máximo 15% de los compuestos que son más ligeros que el etileno contenido en la mezcla gaseosa seca.

30 La fracción F1 contiene ventajosamente al menos 0,1%, preferiblemente al menos 0,3% y de forma particularmente preferible al menos 0,5% en peso de etileno con relación al peso total de la fracción F1. La fracción F1 contiene preferiblemente como máximo 20%, preferiblemente como máximo 15% y de forma particularmente preferible como máximo 12% en peso de etileno con relación al peso total de la fracción F1.

35 La fracción F1 contiene ventajosamente al menos 0,3%, preferiblemente al menos 0,8% y de forma particularmente preferible al menos 1% en peso de etano con relación al peso total de la fracción F1. La fracción F1 contiene ventajosamente como máximo 25%, preferiblemente como máximo 20% y de forma particularmente preferible como máximo 18% en peso de etano con relación al peso total de la fracción F1.

La fracción F1 se caracteriza, además, por un contenido de acetileno que es ventajosamente menor o igual a 0,1%, preferiblemente menor o igual a 0,05% y de forma particularmente preferible menor o igual a 0,01% en peso con relación al peso total de la fracción F1.

40 La fracción F1 se caracteriza por un contenido de compuestos que comprenden al menos 3 átomos de carbono que es ventajosamente menor o igual a 1%, preferiblemente menor o igual a 0,5% y de forma particularmente preferible menor o igual a 0,1% en peso con relación al peso total de la fracción F1.

La fracción F1 se caracteriza por un contenido de compuestos de azufre que es ventajosamente menor o igual a 0,005%, preferiblemente menor o igual a 0,002% y de forma particularmente preferible menor o igual a 0,001% en peso con relación al peso total de la fracción F1.

45 Según la etapa d) del procedimiento según la invención, la fracción A es transportada a un reactor de cloración, en el que la mayoría del etileno presente en la fracción A se convierte en 1,2-dicloroetano, y el 1,2-dicloroetano obtenido se separa de la corriente de productos derivada del reactor de cloración.

50 La reacción de cloración se lleva a cabo ventajosamente en una fase líquida (de forma preferible, principalmente DCE) que contiene un catalizador disuelto, tal como FeCl_3 u otro ácido de Lewis. Es posible combinar ventajosamente este catalizador con cocatalizadores tales como cloruros de metales alcalinos. Un par que ha dado buenos resultados es el complejo de FeCl_3 con LiCl (tetracloroferrato de litio -como se describe en la solicitud de

patente NL 6901398).

Las cantidades de FeCl_3 usadas ventajosamente son del orden de 1 a 30 g de FeCl_3 por kilo de lote líquido. La relación molar de FeCl_3 a LiCl es ventajosamente del orden de 0,5 a 2.

5 Además, el procedimiento de cloración se lleva a cabo ventajosamente en un medio líquido orgánico clorado. Más preferiblemente, este medio líquido orgánico clorado, también denominado lote líquido, está compuesto principalmente de DCE.

10 El procedimiento de cloración según la invención se lleva a cabo ventajosamente a temperaturas entre 30 y 150°C. Se han obtenido buenos resultados independientemente de la presión tanto a una temperatura por debajo de la temperatura de ebullición (cloración en condiciones subenfriadas) como a la propia temperatura de ebullición (cloración en ebullición).

15 Cuando el procedimiento de cloración según la invención es un procedimiento de cloración en condiciones subenfriadas, dio buenos resultados operando a una temperatura que es ventajosamente mayor o igual a 50°C, y preferiblemente mayor o igual a 60°C, pero ventajosamente menor o igual a 80°C, y preferiblemente menor o igual a 70°C, y con una presión en la fase gaseosa ventajosamente mayor o igual a 1, y preferiblemente mayor o igual a 1,1 bares absolutos, pero ventajosamente menor o igual a 30, preferiblemente menor o igual a 25, y de manera particularmente preferida menor o igual a 20 bares absolutos.

20 Se prefiere particularmente un procedimiento de cloración en el punto de ebullición, que hace posible, cuando sea apropiado, recuperar de forma útil el calor de reacción. En este caso, la reacción tiene lugar ventajosamente a una temperatura mayor o igual a 60°C, preferiblemente mayor o igual a 70°C, y de manera particularmente preferida mayor o igual a 85°C, pero ventajosamente menor o igual a 150°C, y preferiblemente menor o igual a 135°C, y con una presión en la fase gaseosa ventajosamente mayor o igual a 0,2, preferiblemente mayor o igual a 0,5, de manera particularmente preferida mayor o igual a 1,1, y de manera muy particularmente preferida mayor o igual a 1,3 bares absolutos, pero ventajosamente menor o igual a 20, y preferiblemente menor o igual a 15 bares absolutos.

25 El procedimiento de cloración puede ser también un procedimiento híbrido enfriado de bucle para la cloración en el punto de ebullición. La expresión "procedimiento híbrido enfriado de bucle para la cloración en el punto de ebullición" se entiende que significa un procedimiento en el que se lleva a cabo el enfriamiento del medio de reacción, por ejemplo por medio de un intercambiador sumergido en el medio de reacción, o mediante un bucle que circula en un intercambiador, mientras que produce en la fase gaseosa al menos la cantidad de DCE formado. Ventajosamente, la temperatura y presión de reacción se ajustan para que el DCE producido salga en la fase gaseosa, y para eliminar el resto del calor del medio de reacción por medio de la superficie de intercambio.

30 La fracción A que contiene el etileno y también el cloro (él mismo puro o diluido) se puede introducir, juntos o separadamente, en el medio de reacción mediante cualquier dispositivo conocido. Una introducción separada de la fracción A puede ser ventajosa para incrementar su presión parcial, y facilitar su disolución, lo que a menudo constituye una etapa limitante del procedimiento.

35 El cloro se añade en una cantidad suficiente para convertir la mayor parte del etileno y sin necesitar la adición de un exceso de cloro sin convertir. La relación cloro/etileno usada está preferiblemente entre 1,2 y 0,8, y de manera particularmente preferida entre 1,5 y 0,95 mol/mol.

Los productos clorados obtenidos contienen principalmente DCE y también pequeñas cantidades de subproductos, tales como 1,1,2-tricloroetano, o pequeñas cantidades de productos de la cloración etánicos o metánicos.

40 La separación del DCE obtenido de la corriente de productos derivada del reactor de cloración es opcional. En ciertos casos puede ser ventajoso no aislar el DCE formado en el reactor de cloración de la corriente de productos derivada del reactor de cloración, especialmente cuando tiene lugar la etapa e). Preferiblemente, sin embargo, el DCE formado en el reactor de cloración se aísla de la corriente de productos derivada del reactor de cloración.

45 Cuando tiene lugar, la separación del DCE obtenido de la corriente de productos derivada del reactor de cloración se lleva a cabo según métodos conocidos, y en general hace posible explotar el calor de la reacción de cloración. Entonces se lleva a cabo preferiblemente mediante condensación y separación de gas/líquido.

50 Según una etapa e) opcional del procedimiento según la invención, la corriente de productos derivada del reactor de cloración, de la que se ha extraído opcionalmente el 1,2-dicloroetano, se somete opcionalmente a una absorción A2 que consiste en separar dicha corriente en una fracción enriquecida con etano F2, que entonces se transporta de nuevo a la fracción F1, y en una fracción enriquecida con compuestos que son más ligeros que el etano F2'.

De este modo, la corriente de productos derivada del reactor de cloración, de la que se ha extraído opcionalmente el 1,2-dicloroetano, se somete a una etapa de absorción A2 en la que dicha corriente se pone en contacto preferiblemente con un agente de lavado que contiene DCE.

5 El agente de lavado que se puede usar para la etapa de absorción A2 contiene ventajosamente, por lo tanto, DCE en estado líquido. La presencia, en dicho agente de lavado, de otros compuestos no se excluye en absoluto del alcance de la invención. Sin embargo, es preferible que el agente de lavado contenga al menos 50% en volumen de DCE, más particularmente al menos 80% en volumen, y de manera particularmente preferida al menos 95% en volumen.

10 El agente de lavado usado para la etapa de absorción A2 puede estar compuesto de agente de lavado reciente de cualquier origen, por ejemplo DCE bruto que sale de la unidad de cloración, DCE bruto que sale de la unidad de oxiclорación, o una mezcla de los dos que no se ha purificado. También puede estar compuesto de dicho DCE que se ha purificado previamente, o de toda o parte de la fracción F3 recuperada durante la etapa de desorción D del procedimiento según la invención que contiene opcionalmente el DCE formado en el reactor de cloración y extraído en la etapa de desorción, después de un tratamiento opcional que hace posible reducir la concentración, en DCE, de los compuestos que son más pesados que etano como se explica más abajo en la descripción de la etapa c), opcionalmente con la adición de agente de lavado reciente.

15 Preferiblemente el agente de lavado usado para la etapa de absorción A2 está compuesto de toda o parte de la fracción F3 recuperada durante la etapa de desorción D del procedimiento según la invención que contiene opcionalmente el DCE formado en el reactor de cloración y extraído en la etapa de desorción, después del tratamiento opcional mencionado anteriormente, opcionalmente con la adición de agente de lavado reciente. En el caso en el que el DCE formado en la reacción de cloración se aisle de la corriente de productos derivada de la reacción de cloración a la salida de la cloración, en una manera particularmente preferida, el agente de lavado usado para la etapa de absorción A2 está compuesto de toda o parte de la fracción F3 recuperada durante la etapa de desorción D del procedimiento según la invención, después del tratamiento opcional mencionado anteriormente, con la adición de agente de lavado reciente (para compensar pérdidas de agente de lavado durante las etapas de absorción y desorción).

20 Una ventaja esencial reside en el hecho de que la presencia de este DCE no es en absoluto problemática, puesto que es el compuesto formado principalmente durante la oxiclорación o cloración.

25 La relación entre las producciones respectivas de agente de lavado y etileno a extraer de la corriente de productos derivada del reactor de cloración, del que se ha extraído opcionalmente el 1,2-dicloroetano, no es crítica, y puede variar en gran medida. En la práctica, solo está limitada por el coste de la regeneración del agente de lavado. En general, la producción de agente de lavado es al menos 1, preferiblemente al menos 5, y de manera particularmente preferida al menos 10 toneladas por tonelada de la suma de etano y los compuestos que son más ligeros que el etano contenido en la corriente de productos derivada del reactor de cloración, del que se ha extraído opcionalmente el DCE. En general, la producción de agente de lavado es como máximo 100, preferiblemente como máximo 50, y de manera particularmente preferida como máximo 25 toneladas por tonelada de etano contenido en la corriente de productos derivada del reactor de cloración, del que se ha extraído opcionalmente el 1,2-dicloroetano.

30 La etapa de absorción A2 se lleva a cabo ventajosamente por medio de un absorbedor, tal como, por ejemplo, un absorbedor de película descendente o ascendente, o una columna de absorción elegida de columnas de platos, columnas con empaquetamiento aleatorio, columnas con empaquetamiento estructurado, columnas que combinan uno o más de los elementos internos mencionados anteriormente, y columnas de pulverización. La etapa absorción A2 se lleva a cabo preferiblemente por medio de una columna de absorción, y de manera particularmente preferida por medio de una columna de absorción de platos.

35 La columna de absorción está equipada ventajosamente con accesorios asociados, tales como, por ejemplo, al menos un condensador o enfriador, que es interno o externo a la columna.

40 La etapa de absorción A2 mencionada anteriormente se lleva a cabo ventajosamente a una presión de al menos 6, preferiblemente de al menos 8, y de manera particularmente preferida de al menos 10 bares absolutos. La etapa de absorción A2 se lleva a cabo ventajosamente a una presión de como máximo 40, preferiblemente como máximo 35, y de manera particularmente preferida como máximo 30 bares absolutos.

45 La temperatura a la que se lleva a cabo la etapa de absorción A2 es ventajosamente al menos -10, preferiblemente al menos 0, y particularmente al menos 10°C en la parte superior del absorbedor o de la columna de absorción. Ventajosamente es como máximo 60, preferiblemente como máximo 50, y de manera particularmente preferida como máximo 40°C en la parte superior del absorbedor o de la columna de absorción.

50 La temperatura en la parte inferior del absorbedor o de la columna absorción es al menos 0, preferiblemente al menos 10, y de manera particularmente preferida al menos 20°C. Ventajosamente es como máximo 70, preferiblemente como máximo 60, y de manera particularmente preferida como máximo 50°C.

55 La etapa e) opcional de absorción A2 consiste en separar la corriente de productos derivada del reactor de cloración, de la que se ha extraído opcionalmente el 1,2-dicloroetano, en una fracción enriquecida con etano F2, la cual se transporta entonces de nuevo a la fracción F1, y en una fracción enriquecida con compuestos que son más ligeros

que el etano F2'.

La fracción F2' está enriquecida con los compuestos que son más ligeros que el etano. Los compuestos que son más ligeros que el etano son etileno, metano, nitrógeno, oxígeno, hidrógeno y monóxido de carbono.

5 Ventajosamente, la fracción F2' contiene al menos 80%, preferiblemente al menos 85%, y de manera particularmente preferida al menos 90% en peso de compuestos que son más ligeros que el etano contenido en la corriente de productos derivada del reactor de cloración sometida a la etapa e).

Ventajosamente, la fracción F2' contiene como máximo 99,99%, preferiblemente como máximo 99,95%, y de manera particularmente preferida como máximo 99,9% en peso de compuestos que son más ligeros que el etano presente en la corriente de productos sometida a la etapa e).

10 Ventajosamente, la fracción F2' contiene como máximo 20%, preferiblemente como máximo 12%, y de manera particularmente preferida como máximo 8% en peso del etano contenido en la corriente de productos sometida a la etapa e).

15 Ventajosamente, la fracción F2' contiene como máximo 20%, preferiblemente como máximo 15%, y de manera particularmente preferida como máximo 10% en peso de los compuestos que son más ligeros que el etileno contenido en la corriente de productos sometida a la etapa e).

La fracción enriquecida con etano F2 contiene ventajosamente como máximo 0,01%, preferiblemente como máximo 0,007% y de forma particularmente preferible como máximo 0,005% en peso de hidrógeno con relación al peso total de la fracción F2.

20 La fracción F2 contiene ventajosamente al menos 0,1%, preferiblemente 0,3% y de forma particularmente preferible al menos 0,5% en peso de etano con relación al peso total de la fracción F2. La fracción F2 contiene ventajosamente como máximo 25%, preferiblemente como máximo 20% y de forma particularmente preferible como máximo 18% en peso de etano con relación al peso total de la fracción F2.

25 La fracción F2 se caracteriza, además, por un contenido de acetileno que es ventajosamente menor o igual a 0,1%, preferiblemente menor o igual a 0,05% y de forma particularmente preferible menor o igual a 0,01% en peso con relación al peso total de la fracción F2.

La fracción F2 se caracteriza por un contenido de compuestos que comprenden al menos 3 átomos de carbono que es ventajosamente menor o igual a 1%, preferiblemente menor o igual a 0,5% y de forma particularmente preferible menor o igual a 0,1% en peso con relación al peso total de la fracción F2.

30 La fracción F2 se caracteriza por un contenido de compuestos de azufre que es ventajosamente menor o igual a 0,005%, preferiblemente menor o igual a 0,002% y de forma particularmente preferible menor o igual a 0,001% en peso con relación al peso total de la fracción F2.

La fracción F2' recuperada después de la etapa e) se desarrolla ventajosamente como un combustible. De este modo, se puede desarrollar como un combustible en la etapa de pirólisis del DCE, o en la etapa a) de ODH.

35 Según la etapa f) del procedimiento según la invención, la fracción F1, que contiene opcionalmente la fracción F2 recuperada en la etapa e) de absorción A2, se somete a una desorción D que consiste en separar la fracción F1 en una fracción enriquecida con etileno (fracción B) y en una fracción F3, que contiene opcionalmente el DCE formado en el reactor de cloración extraído entonces, si no se ha extraído previamente, que se recicla a al menos una de las etapas de absorción opcionales tras un tratamiento adicional destinado a reducir la concentración de los compuestos que son más pesados que el etano en la fracción F3.

40 La etapa de desorción es ventajosamente una etapa de desorción en la que la fracción B se extrae del agente de lavado.

45 El agente de lavado recuperado tras la etapa de desorción que contiene opcionalmente el DCE formado en el reactor de cloración extraído entonces se puede eliminar, transportar completa o parcialmente al sector de oxiclорación en el que el DCE llega junto con el DCE formado en el reactor de oxiclорación, o transportar completa o parcialmente de nuevo a una de las etapas de absorción del procedimiento según la invención, opcionalmente después del tratamiento mencionado previamente (etapa c)), con la adición opcional de agente de lavado reciente. Preferiblemente, el agente de lavado recuperado tras la etapa de desorción se transporta de nuevo a una de las etapas de absorción del procedimiento según la invención, después del tratamiento opcional mencionado anteriormente, con adición opcional de agente de lavado reciente, o al sector de oxiclорación. En el caso en el que el DCE formado en el reactor de cloración se aisle de la corriente de productos derivada del reactor de cloración a la salida de la cloración, en una manera particularmente preferida, el agente de lavado recuperado tras la etapa de desorción es transportado completa o parcialmente de nuevo a una de las etapas de absorción del procedimiento según la invención, después del tratamiento opcional mencionado anteriormente, con adición de agente de lavado

reciente.

5 La etapa de desorción se lleva a cabo ventajosamente por medio de un desorbedor, tal como, por ejemplo, un desorbedor de película ascendente o de película descendente, un evaporador o una columna de resorción elegida de columnas de platos, columnas con empaquetamiento aleatorio, columnas con empaquetamiento estructurado, columnas que combinan uno o más de los elementos internos mencionados anteriormente, y columnas de pulverización. La etapa de desorción se lleva a cabo preferiblemente por medio de una columna de desorción, y de manera particularmente preferida por medio de una columna de desorción de platos.

La columna de desorción está equipada ventajosamente con accesorios auxiliares asociados, tales como, por ejemplo, al menos un condensador y un enfriador, que es interno o externo a la columna, y al menos un evaporador.

10 La etapa de desorción se lleva a cabo ventajosamente a una presión de al menos 1, preferiblemente de al menos 2, y de manera particularmente preferida de al menos 3 bares absolutos. La etapa de desorción se lleva a cabo ventajosamente a una presión de como máximo 20, preferiblemente como máximo 15, y de manera particularmente preferida como máximo 10 bares absolutos.

15 La temperatura a la que se lleva a cabo la etapa de desorción se elige ventajosamente de manera que más del 90%, preferiblemente más del 95% del etileno y etano contenidos en la fracción F1, que contiene opcionalmente la fracción F2, se encuentren en la fracción B. La temperatura a la que se lleva a cabo la etapa de desorción es ventajosamente al menos -10, preferiblemente al menos 0, y de manera particularmente preferida al menos 10°C en la parte superior del desorbedor o de la columna de desorción. Ventajosamente es como máximo 60, preferiblemente como máximo 50, y de manera particularmente preferida como máximo 40°C en la parte superior del desorbedor o de la columna de desorción.

20 La temperatura en la parte inferior del desorbedor o de la columna de desorción es al menos 60, preferiblemente al menos 80, y de manera particularmente preferida al menos 100°C. Ventajosamente es como máximo 200, preferiblemente como máximo 160, y de manera particularmente preferida como máximo 150°C.

25 La etapa f) de desorción consiste en separar la fracción F1, que contiene opcionalmente la fracción F2 recuperada en la etapa e) de la absorción A2, en una fracción B que es una fracción enriquecida con etileno, y en una fracción F3 que contiene opcionalmente el DCE formado en el reactor de cloración extraído entonces, si no se ha extraído previamente, que se recicla a al menos una de las etapas de absorción, opcionalmente después de un tratamiento adicional destinado a eliminar los compuestos que son más pesados que el etano.

30 Ventajosamente, la fracción B contiene como máximo 1%, preferiblemente como máximo 0,5% y de forma particularmente preferible como máximo 0,2% en volumen de hidrógeno con relación al volumen total de la fracción B.

La fracción B se caracteriza por un contenido de etileno que es ventajosamente mayor o igual a 2%, preferiblemente mayor o igual a 3% y de forma particularmente preferible mayor o igual a 4% en volumen con relación al volumen total de la fracción B.

35 La fracción B se caracteriza por un contenido de etano que es ventajosamente menor o igual a 98%, preferiblemente menor o igual a 97% y de forma particularmente preferible menor o igual a 96% en volumen, con relación al volumen total de la fracción B.

40 La fracción B contiene ventajosamente como máximo 0,01%, preferiblemente como máximo 0,005% y de forma particularmente preferible como máximo 0,001 % de compuestos que comprenden al menos 3 átomos de carbono con relación al volumen total de la fracción B.

La fracción B se caracteriza, además, por un contenido de acetileno que es ventajosamente menor o igual a 0,1%, preferiblemente menor o igual a 0,05% y de forma particularmente preferible menor o igual a 0,01% en volumen, con relación al volumen total de la fracción B.

45 La fracción B se caracteriza por un contenido de compuestos de azufre que es ventajosamente menor o igual a 0,005%, preferiblemente menor o igual a 0,002% y de forma particularmente preferible menor o igual a 0,001% en volumen, con relación al volumen total de la fracción B.

Ventajosamente, la fracción F3 contiene al menos 80%, preferiblemente al menos 85% y de forma particularmente preferible al menos 90% en peso de los compuestos que son más pesados que el etano contenido en la fracción F1 que contiene opcionalmente la fracción F2.

50 Ventajosamente, la fracción F3 contiene como máximo 0,5%, preferiblemente como máximo 0,3% y de forma particularmente preferible como máximo 0,1 % en peso de etano con relación al peso total de la fracción F3.

Ventajosamente, la fracción F3 contiene como máximo 0,3%, preferiblemente como máximo 0,1 % y de forma

particularmente preferible como máximo 0,05% en peso de etileno con relación al peso total de la fracción F3.

Según la etapa g) del procedimiento según la invención, la fracción B es transportada a un reactor de oxiclорación en el que la mayoría del etileno presente en la fracción B se convierte en 1,2-dicloroetano, el 1,2-dicloroetano obtenido se separa de la corriente de productos derivada del reactor de oxiclорación y se añade opcionalmente al DCE formado en el reactor de clорación.

5 La reacción de oxiclорación se lleva a cabo ventajosamente en presencia de un catalizador que comprende elementos activos, incluyendo cobre, depositados sobre un soporte inerte. El soporte inerte se elige ventajosamente de alúmina, geles de sílice, óxidos mixtos, arcillas, y otros soportes de origen natural. La alúmina constituye un soporte inerte preferido.

10 Se prefieren catalizadores que comprenden elementos activos que son ventajosamente al menos 2 en número, uno de los cuales es cobre. Entre los elementos activos distintos del cobre, se pueden mencionar metales alcalinos, metales alcalino-térreos, metales de tierras raras, y metales del grupo que consiste en rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino y oro. Los catalizadores que contienen los siguientes elementos activos son particularmente ventajosos:

15 cobre/magnesio/potasio, cobre/magnesio/sodio; cobre/magnesio/litio, cobre/magnesio/cesio, cobre/magnesio/sodio/litio, cobre/magnesio/potasio/litio y cobre/magnesio/cesio/litio, cobre/magnesio/sodio/potasio, cobre/magnesio/sodio/cesio y cobre/magnesio/potasio/cesio. Los catalizadores descritos en las solicitudes de patentes EP-A 255 156, EP-A 494 474, EP-A-657 212 y EP-A 657 213 son los más particularmente preferidos.

20 El contenido de cobre, calculado en forma metálica, está ventajosamente entre 30 y 90 g/kg, preferiblemente entre 40 y 80 g/kg, y de manera particularmente preferida entre 50 y 70 g/kg del catalizador.

El contenido de magnesio, calculado en forma metálica, está ventajosamente entre 10 y 30 g/kg, preferiblemente entre 12 y 25 g/kg, y de manera particularmente preferida entre 15 y 20 g/kg del catalizador.

25 El contenido de metal alcalino, calculado en forma metálica, está ventajosamente entre 0,1 y 30 g/kg, preferiblemente entre 0,5 y 20 g/kg, y de manera particularmente preferida entre 1 y 15 g/kg del catalizador.

Las relaciones atómicas de Cu/Mg/metal o metales alcalinos son ventajosamente 1/0,1-2/0,05-2, preferiblemente 1/0,2-1,5/0,1-1,5, y de manera particularmente preferida 1/0,5-1/0,15-1.

30 Son particularmente ventajosos los catalizadores que tienen una superficie específica, medida según el método de B.E.T. con nitrógeno, ventajosamente entre 25 m²/g y 300 m²/g, preferiblemente entre 50 y 200 m²/g, y de manera particularmente preferida entre 75 y 175 m²/g.

35 Los catalizadores se pueden usar en un lecho fijo, o en un lecho fluidizado. Se prefiere esta segunda opción. El procedimiento de oxiclорación se opera en el intervalo de las condiciones recomendadas habitualmente para esta reacción. La temperatura está ventajosamente entre 150 y 300°C, preferiblemente entre 200 y 275°C, y muy preferiblemente de 215 a 255°C. La presión es ventajosamente mayor que la presión atmosférica. Los valores entre 2 y 10 bares absolutos dan buenos resultados. Se prefiere el intervalo entre 4 y 7 bares absolutos. Esta presión se puede ajustar de manera útil a fin de obtener un tiempo de permanencia óptimo en el reactor, y para mantener una velocidad constante de paso para diversas velocidades de operación. El tiempo de permanencia habitual oscila desde 1 hasta 60 s, y preferiblemente desde 10 hasta 40 s.

40 La fuente de oxígeno para esta oxiclорación puede ser aire, oxígeno puro, o una mezcla de los mismos, preferiblemente oxígeno puro. Se prefiere esta última solución, que permite el reciclado fácil de los reactivos sin convertir.

45 Los agentes reaccionantes se pueden introducir en el lecho mediante cualquier dispositivo conocido. Por razones de seguridad, generalmente es ventajoso introducir el oxígeno separadamente de los otros reactivos. Estas razones de seguridad también requieren mantener a la mezcla gaseosa, que sale del reactor o que es reciclada a él, fuera de los límites de inflamabilidad a las presiones y temperaturas consideradas. Es preferible mantener una mezcla denominada rica, esto es, que contiene demasiado poco oxígeno, con relación al combustible, para comenzar la ignición. A este respecto, la presencia abundante (> 2% en volumen, preferiblemente >5% en volumen) de hidrógeno constituiría una desventaja, dado el amplio intervalo de inflamabilidad de este compuesto.

50 La relación cloruro de hidrógeno/oxígeno usada está ventajosamente entre 3 y 6 mol/mol. La relación etileno/cloruro de hidrógeno está ventajosamente entre 0,4 y 0,6 mol/mol.

Los productos clорados obtenidos contienen principalmente DCE y también pequeñas cantidades de subproductos, tales como 1,1,2-tricloroetano.

Según la etapa g) del procedimiento según la invención, el DCE obtenido se separa de la corriente de productos derivada del reactor de oxícloración y se añade opcionalmente al DCE formado en el reactor de cloración.

5 La separación del DCE obtenido de la corriente de productos derivada del reactor de oxícloración se lleva a cabo según métodos conocidos. Preferiblemente se lleva a cabo primero mediante condensación. El calor del reactor de oxícloración se recupera generalmente en estado de vapor, que se puede usar para las separaciones o para cualquier otro uso.

10 Tras salir del reactor de oxícloración, la corriente de productos derivada del reactor, de la que se ha extraído el DCE, también se lava ventajosamente para recuperar el HCl sin convertir. Esta operación de lavado es ventajosamente una etapa de lavado alcalino. Preferiblemente es seguida de una etapa de separación de gas/líquido, que hace posible recuperar el DCE formado en forma líquida, y finalmente secar el DCE. Los gases opcionalmente reciclados a la ODH se secan mediante enfriamiento.

15 La expresión "se añade opcionalmente al DCE formado en el reactor de cloración" se entiende que significa que si el DCE formado en el reactor de cloración se aísla de la corriente de productos derivada de este reactor, al salir del reactor de cloración o después de la etapa de desorción D, el DCE formado en el reactor de oxícloración puede añadirse o no a aquél. Preferiblemente, se añade a aquél. Si, por otro lado, este primer DCE no se aísla, el DCE aislado de la corriente de productos derivada del reactor de oxícloración es ventajosamente la única corriente de DCE recuperada.

20 Según la etapa h) opcional del procedimiento según la invención, la corriente de productos derivada del reactor de oxícloración, de la que se ha extraído el DCE, que contiene opcionalmente una corriente adicional de etano previamente introducida en una de las etapas b) a g), se recicla opcionalmente a la etapa a) después de haber sido opcionalmente purgada de gases y/o después de un tratamiento adicional opcional a fin de eliminar los productos clorados contenidos en ella.

25 La corriente de productos derivada del reactor de oxícloración, de la que se ha extraído el DCE, se puede reciclar a la etapa a) o no, durante la etapa h) opcional. Preferiblemente, la corriente de productos derivada del reactor de oxícloración, de la que se ha extraído el DCE, se recicla a la etapa a) durante la etapa h).

Por lo tanto, en esta corriente reciclada a la etapa h) se puede encontrar una corriente adicional de etano introducida previamente en una de las etapas b) a g).

30 De este modo, en el caso particular en el que esté disponible sólo una corriente escasa de etano, por ejemplo que tiene 30 ó 40% en volumen de etano, es ventajoso introducir esta corriente no en la etapa a) directamente, sino, por ejemplo, en la etapa e') de absorción/desorción, de manera que se extraigan de ella los gases ligeros, y la corriente residual se recicle a la ODH durante la etapa h).

35 De forma similar, en el caso particular en el que la corriente de etano disponible sea rica en compuestos de azufre, puede ser ventajoso introducir esta corriente no en la etapa a) directamente, sino, por ejemplo, en la etapa b) para eliminar de ella estos compuestos problemáticos; después de haber pasado por las etapas c) a g), esta corriente de etano se recicla entonces a la ODH durante la etapa h).

La corriente de productos derivada del reactor de oxícloración, del que se ha extraído el DCE, se caracteriza ventajosamente por un contenido de etano que es mayor o igual a 10%, preferiblemente mayor o igual a 20%, de forma particularmente preferible mayor o igual a 30%, y, de forma más particularmente preferible, mayor o igual a 40% en volumen, con relación al volumen total de dicha corriente.

40 La corriente de productos derivada del reactor de oxícloración, del que se ha eliminado el DCE, se caracteriza ventajosamente por un contenido de etano que es menor o igual a 90%, preferiblemente menor o igual a 85%, y de forma particularmente preferible menor o igual a 80% en volumen, con relación al volumen total de dicha corriente.

45 La corriente de productos derivada del reactor de oxícloración, del que se ha extraído el DCE, se caracteriza ventajosamente por un contenido de etileno que es menor o igual a 10%, preferiblemente menor o igual a 5% y de forma particularmente preferible menor o igual a 2% en volumen, con relación al volumen total de dicha corriente.

La corriente de productos derivada del reactor de oxícloración, del que se ha extraído el DCE, se caracteriza ventajosamente por un contenido de hidrógeno que es menor o igual a 10%, preferiblemente menor o igual a 5%, y de forma particularmente preferible menor o igual a 2% en volumen, con relación al volumen total de dicha corriente.

50 La corriente de productos derivada del reactor de oxícloración, del que se ha extraído el DCE, se caracteriza ventajosamente por un contenido de monóxido de carbono que es menor o igual a 20%, preferiblemente menor o igual a 15%, y de forma particularmente preferible menor o igual a 10% en volumen, con relación al volumen total de dicha corriente.

La corriente de productos derivada del reactor de oxícloración, del que se ha extraído el DCE, se caracteriza

ventajosamente por un contenido de dióxido de carbono que es menor o igual a 40%, preferiblemente menor o igual a 35%, y de forma particularmente preferible menor o igual a 30% en volumen, con relación al volumen total de dicha corriente.

5 La corriente de productos derivada del reactor de oxícloración, del que se ha extraído el DCE, se caracteriza ventajosamente por un contenido de oxígeno que es menor o igual a 10%, preferiblemente menor o igual a 5% en volumen, con relación al volumen total de dicha corriente.

Según la etapa h) del procedimiento preferido según la invención, la corriente de productos derivada del reactor de oxícloración, de la que se ha extraído el DCE, que contiene opcionalmente una corriente adicional de etano introducida previamente en una de las etapas b) a g), se recicla a la etapa a).

10 El reciclaje a la etapa a) se lleva a cabo en este caso después de una purga opcional de gases y/o tras un tratamiento adicional opcional a fin de eliminar los productos clorados (principalmente trazas de DCE y/o de otros productos clorados tales como cloruro de etileno) contenidos en la corriente considerada de productos. El tratamiento adicional, cuando tiene lugar, se puede llevar a cabo usando carbón activo o un adsorbente.

15 Se puede llevar a cabo la purga de gases o el tratamiento adicional, o ambos. Más preferiblemente, la corriente de productos se recicla a la etapa a) sin ser purgada de gases y sin ningún tratamiento adicional a fin de eliminar los productos clorados contenidos.

De hecho, el reciclaje de esta corriente de productos a la etapa a) de ODH puede ser interesante para beneficiarse del efecto catalítico favorable de los productos clorados sobre la reacción de ODH.

20 Según un primer modo preferido del procedimiento para la fabricación de DCE partiendo de una corriente de etano, la etapa e) no tiene lugar.

Según este primer modo preferido, el procedimiento según la invención se caracteriza entonces porque:

a) la corriente de etano se somete a oxideshidrogenación catalítica, que produce una mezcla gaseosa que contiene etileno, etano sin convertir, agua y constituyentes secundarios;

25 b) dicha mezcla gaseosa se lava opcionalmente y se seca, produciendo de este modo una mezcla gaseosa seca;

c) tras una etapa de purificación adicional opcional, dicha mezcla gaseosa seca se somete a una absorción A1 que consiste en separar dicha mezcla gaseosa en una fracción enriquecida con los compuestos que son más ligeros que etileno, que contiene parte del etileno (fracción A), y en una fracción F1;

30 d) la fracción A es transportada a un reactor de cloración, en el que la mayoría del etileno presente en la fracción A se convierte en 1,2-dicloroetano, y opcionalmente el 1,2-dicloroetano obtenido se separa de la corriente de productos derivada del reactor de cloración;

35 f) la fracción F1 se somete a una desorción D que consiste en separar la fracción F1 en una fracción enriquecida con etileno (fracción B) y en una fracción F3 la cual, después de un tratamiento adicional destinado a reducir la concentración de los compuestos que son más pesados que el etano en la fracción F3, se recicla a la absorción A1;

g) la fracción B es transportada a un reactor de oxícloración en el que la mayoría del etileno presente en la fracción B se convierte en 1,2-dicloroetano, el 1,2-dicloroetano obtenido se separa de la corriente de productos derivada del reactor de oxícloración y se añade opcionalmente al DCE formado en el reactor de cloración; y

40 h) la corriente de productos derivada del reactor de oxícloración, de la que se ha extraído el 1,2-dicloroetano, se recicla a la etapa a).

Según un segundo modo preferido del procedimiento para la fabricación de DCE partiendo de una fuente de etano según la invención, tiene lugar la etapa e).

Según este segundo modo preferido, el procedimiento según la invención se caracteriza entonces porque:

45 a) la corriente de etano se somete a oxideshidrogenación catalítica, que produce una mezcla gaseosa que contiene etileno, etano sin convertir, agua y constituyentes secundarios;

b) dicha mezcla gaseosa se lava opcionalmente y se seca, produciendo de este modo una mezcla gaseosa seca;

c) tras una etapa de purificación adicional opcional, dicha mezcla gaseosa seca se somete a una absorción

A1 que consiste en separar dicha mezcla gaseosa en una fracción enriquecida con los compuestos que son más ligeros que etileno, que contiene parte del etileno (fracción A), y en una fracción F1;

5 d) la fracción A es transportada a un reactor de cloración, en el que la mayoría del etileno presente en la fracción A se convierte en 1,2-dicloroetano, y el 1,2-dicloroetano obtenido se separa de la corriente de productos derivada del reactor de cloración;

e) la corriente de productos derivada del reactor de cloración, de la que se ha extraído opcionalmente el 1,2-dicloroetano, se somete a una absorción A2 que consiste en separar dicha corriente en una fracción enriquecida con etano F2, la cual se transporta entonces de nuevo a la fracción F1, y en una fracción enriquecida con compuestos que son más ligeros que el etano F2';

10 f) la fracción F1 se somete a una desorción D que consiste en separar la fracción F1 en una fracción enriquecida con etileno (fracción B) y en una fracción F3 que, después de un tratamiento adicional destinado a reducir la concentración de compuestos que son más pesados que el etano en la fracción F3, se recicla a la absorción A1;

15 g) la fracción B es transportada a un reactor de oxiclорación en el que la mayoría del etileno presente en la fracción B se convierte en 1,2-dicloroetano, el 1,2-dicloroetano obtenido se separa de la corriente de productos derivada del reactor de oxiclорación y se añade opcionalmente al DCE formado en el reactor de cloración; y

h) la corriente de productos derivada del reactor de oxiclорación, de la que se ha extraído el 1,2-dicloroetano, se recicla a la etapa a).

20 El primer modo preferido del procedimiento según la invención es particularmente preferido al segundo.

El DCE obtenido mediante cloración o mediante oxiclорación de etileno se puede convertir entonces en VC.

Por lo tanto, la invención también se refiere a un procedimiento para la fabricación de VC. Para este fin, la invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de VC, caracterizado porque:

25 a) una corriente de etano se somete a una oxideshidrogenación catalítica, que produce una mezcla gaseosa que contiene etileno, etano sin convertir, agua y constituyentes secundarios;

b) dicha mezcla gaseosa se lava opcionalmente y se seca, produciendo de este modo una mezcla gaseosa seca;

30 c) tras una etapa de purificación adicional opcional, dicha mezcla gaseosa seca se somete a una absorción A1 que consiste en separar dicha mezcla gaseosa en una fracción enriquecida con los compuestos que son más ligeros que etileno, que contiene parte del etileno (fracción A), y en una fracción F1;

d) la fracción A es transportada a un reactor de cloración, en el que la mayoría del etileno presente en la fracción A se convierte en 1,2-dicloroetano, y opcionalmente el 1,2-dicloroetano obtenido se separa de la corriente de productos derivada del reactor de cloración;

35 e) opcionalmente, la corriente de productos derivada del reactor de cloración, de la que se ha extraído opcionalmente el 1,2-dicloroetano, se somete a una absorción A2 que consiste en separar dicha corriente en una fracción enriquecida con etano F2, la cual se transporta entonces de nuevo a la fracción F1, y en una fracción enriquecida con compuestos que son más ligeros que el etano F2';

40 f) la fracción F1, que contiene opcionalmente la fracción F2 recuperada en la etapa e) de absorción A2, se somete a una desorción D que consiste en separar la fracción F1 en una fracción enriquecida con etileno (fracción B) y en una fracción F3, que contiene opcionalmente el 1,2-dicloroetano formado en el reactor de cloración que se extrae entonces si no ha sido extraído previamente, que se recicla a al menos una de las etapas de absorción, opcionalmente después de un tratamiento adicional destinado a reducir la concentración de compuestos que son más pesados que el etano en la fracción F3;

45 g) la fracción B es transportada a un reactor de oxiclорación en el que la mayoría del etileno presente en la fracción B se convierte en 1,2-dicloroetano, el 1,2-dicloroetano obtenido se separa de la corriente de productos derivada del reactor de oxiclорación y se añade opcionalmente al 1,2-dicloroetano formado en el reactor de cloración;

50 h) la corriente de productos derivada del reactor de oxiclорación, de la que se ha extraído el 1,2-dicloroetano, que contiene opcionalmente una corriente adicional de etano introducida previamente en una de las etapas b) a g), se recicla opcionalmente a la etapa a) después de haber sido purgada opcionalmente de gases y/o

después de un tratamiento adicional a fin de eliminar los productos clorados contenidos en ella; y

i) el 1,2-dicloroetano obtenido se somete a una pirólisis, produciendo así VC.

Las condiciones particulares y preferencias definidas para el procedimiento para la fabricación de DCE según la invención se aplican al procedimiento para la fabricación de VC según la invención.

5 Las condiciones en las que se puede llevar a cabo la pirólisis son conocidas para una persona experta en la técnica. Esta pirólisis se logra ventajosamente mediante una reacción en la fase gaseosa en un horno tubular. Las temperaturas habituales de pirólisis están entre 400 y 600°C, con una preferencia por el intervalo entre 480°C y 540°C. El tiempo de permanencia está ventajosamente entre 1 y 60 segundos, con una preferencia por el intervalo de 5 a 25 segundos. La tasa de conversión del DCE está ventajosamente limitada a 45 a 75%, a fin de limitar la
10 formación de subproductos y de ensuciamiento de los tubos del horno. Las siguientes etapas hacen posible, usando cualquier dispositivo conocido, recoger el VC purificado y el cloruro de hidrógeno para mejorarlo preferiblemente en la oxiclación. Tras la purificación, el DCE sin convertir se transporta ventajosamente al horno de pirólisis.

Además, la invención también se refiere a un procedimiento para la fabricación de PVC. Para este fin, la invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de PVC caracterizado porque:

15 a) una corriente de etano se somete a una oxideshidrogenación catalítica, que produce una mezcla gaseosa que contiene etileno, etano sin convertir, agua y constituyentes secundarios;

b) dicha mezcla gaseosa se lava opcionalmente y se seca, produciendo de este modo una mezcla gaseosa seca;

20 c) tras una etapa de purificación adicional opcional, dicha mezcla gaseosa seca se somete a una absorción A1 que consiste en separar dicha mezcla gaseosa en una fracción enriquecida con los compuestos que son más ligeros que etileno, que contiene parte del etileno (fracción A), y en una fracción F1;

d) la fracción A es transportada a un reactor de cloración, en el que la mayoría del etileno presente en la fracción A se convierte en 1,2-dicloroetano, y opcionalmente el 1,2-dicloroetano obtenido se separa de la corriente de productos derivada del reactor de cloración;

25 e) opcionalmente, la corriente de productos derivada del reactor de cloración, de la que se ha extraído opcionalmente el 1,2-dicloroetano, se somete a una absorción A2 que consiste en separar dicha corriente en una fracción enriquecida con etano F2, la cual se transporta entonces de nuevo a la fracción F1, y en una fracción enriquecida con compuestos que son más ligeros que el etano F2';

30 f) la fracción F1, que contiene opcionalmente la fracción F2 recuperada en la etapa e) de absorción A2, se somete a una desorción D que consiste en separar la fracción F1 en una fracción enriquecida con etileno (fracción B) y en una fracción F3, que contiene opcionalmente el 1,2-dicloroetano formado en el reactor de cloración que se extrae entonces si no ha sido extraído previamente, que se recicla a al menos una de las etapas de absorción, opcionalmente después de un tratamiento adicional destinado a reducir la concentración de compuestos que son más pesados que el etano en la fracción F3;

35 g) la fracción B es transportada a un reactor de oxiclación en el que la mayoría del etileno presente en la fracción B se convierte en 1,2-dicloroetano, el 1,2-dicloroetano obtenido se separa de la corriente de productos derivada del reactor de oxiclación y se añade opcionalmente al 1,2-dicloroetano formado en el reactor de cloración;

40 h) la corriente de productos derivada del reactor de oxiclación, de la que se ha extraído el 1,2-dicloroetano, que contiene opcionalmente una corriente adicional de etano introducida previamente en una de las etapas b) a g), se recicla opcionalmente a la etapa a) después de haber sido purgada opcionalmente de gases y/o después de un tratamiento adicional a fin de eliminar los productos clorados contenidos en ella;

i) el 1,2-dicloroetano obtenido se somete a una pirólisis, produciendo así VC; y

j) el VC se polimeriza para producir PVC.

45 Las condiciones particulares y preferencias definidas para el procedimiento para la fabricación de DCE y el procedimiento para la fabricación de VC según la invención se aplican al procedimiento para la fabricación de PVC según la invención.

El procedimiento para la fabricación de PVC puede ser un procedimiento de polimerización en masa, en disolución o en dispersión acuosa, preferiblemente es un procedimiento de polimerización en dispersión acuosa.

50 La expresión "polimerización en dispersión acuosa" se entiende que significa polimerización mediante radicales

libres en suspensión acuosa, y también polimerización mediante radicales en emulsión acuosa, y polimerización en microsuspensión acuosa.

5 La expresión “polimerización mediante radicales libres en suspensión acuosa” se entiende que significa cualquier procedimiento de polimerización mediante radicales libres llevado a cabo en un medio acuoso en presencia de agentes dispersantes e iniciadores de radicales solubles en aceite.

La expresión “polimerización mediante radicales en emulsión acuosa” se entiende que significa cualquier procedimiento de polimerización mediante radicales llevado a cabo en medio acuoso en presencia de agentes emulsionantes e iniciadores de radicales libres solubles en agua.

10 La expresión “polimerización en microsuspensión acuosa”, también denominada polimerización en dispersión acuosa homogénea, se entiende que significa cualquier procedimiento de polimerización mediante radicales en el que se usan iniciadores solubles en aceite, y se prepara una emulsión de gotitas de monómeros en virtud de una agitación mecánica poderosa y en presencia de agentes emulsionantes.

15 En relación con un procedimiento de craqueo térmico similarmente simplificado, el procedimiento según la invención que hace uso de una etapa de ODH tiene la ventaja de combinar una etapa endotérmica (etano convertido en etileno) con una etapa exotérmica de producción de agua, de tener lugar a una temperatura moderada, y de evitar tener que proporcionar el calor de reacción a una temperatura elevada.

20 El procedimiento según la invención también tiene la ventaja de hacer posible reciclar la corriente de productos derivada de la oxiclорación, de la que se ha extraído el DCE, a la etapa de ODH, asegurando así una mayor conversión de etano en etileno. Además, dada la temperatura moderada de la ODH con relación al craqueo térmico, incluso si esta corriente reciclada contiene trazas de productos orgánicos clorados tales como DCE, su presencia no provoca problemas de corrosión ni de comportamiento del material, como ocurre en el caso de craqueo térmico por encima de 800°C. La presencia de productos clorados puede ser ventajosa además ya que permite un incremento de la eficiencia de la reacción de ODH.

25 El procedimiento según la invención tiene la ventaja de no generar compuestos que comprenden al menos 3 átomos de carbono en cantidades problemáticas, siendo generalmente estos compuestos responsables de una cierta inhibición durante la pirólisis del DCE. Esta inhibición es debida a la formación de derivados tales como 1,2-dicloropropano y monocloropropenos. Su aptitud para formar radicales alílicos estables explica su potente efecto inhibidor sobre la pirólisis de DCE que se lleva a cabo mediante la ruta radicalica. La formación de estos subproductos que contienen 3 átomos de carbono y subproductos más pesados constituye además un consumo innecesario de agentes reaccionantes en la oxiclорación y en la clорación, o genera costes para destruirlos. Además, estos compuestos pesados contribuyen al ensuciamiento de las columnas y evaporadores.

30 Puesto que la reacción de ODH tiene lugar a una temperatura menor que el craqueo térmico, el procedimiento según la invención se caracteriza ventajosamente, además, por el hecho de que la formación de compuestos pesados mediante oligomerización es mucho menor.

35 El procedimiento según la invención que hace uso de una etapa de ODH también tiene la ventaja de limitar la conversión haciendo pasar al ODH sin tener que recurrir a separaciones caras, tales como las que requiere una destilación de etileno.

40 Otra ventaja del procedimiento según la invención es que hace posible tener, en el mismo sitio industrial, un procedimiento completamente integrado que va desde la fuente de hidrocarburos – a saber, etano – hasta el polímero obtenido partiendo del monómero fabricado.

La segunda variante del procedimiento según la invención, según la cual la ODH tiene lugar a temperaturas menores o iguales a 650°C, tiene la ventaja de generar cantidades muy pequeñas de hidrógeno, responsable de numerosos inconvenientes.

45 El primer modo preferido del procedimiento según la invención se ilustrará ahora con referencia al dibujo que acompaña a la presente descripción. Este dibujo consiste en la Figura 1 aneja, que representa esquemáticamente una realización del procedimiento para la fabricación de DCE según la invención.

50 Se introduce una fuente de etano 1 y una fuente de oxígeno 2 en el reactor 3 a fin de ser sometidas a una ODH en él. La mezcla gaseosa que contiene etileno, etano sin convertir, agua y constituyente secundario 4, producida durante la etapa de ODH, se somete a un lavado y secado en 5 para eliminar los subproductos así como el agua (6) de ella. Tras una etapa de purificación adicional opcional, la mezcla gaseosa seca formada 7 se transporta entonces a una columna 8 de absorción equipada con un condensador. El agente de lavado procedente de la columna 9 de desorción se introduce en la columna 8 de absorción vía la tubería 10, después de haber sido enfriado y vuelto a presurizar respectivamente en los intercambiadores 11 y 11' y la bomba 12. El agente de lavado reciente se añade vía la tubería 13 al agente de lavado procedente de la columna 9 y una purga 13bis que transporta el agente de

lavado hacia un tratamiento adicional (no mostrado) destinado a reducir la concentración de los compuestos que son más pesados que etano en el agente de lavado, de manera que entonces se vuelve a transportar a la tubería 10.

5 Después de hacerla pasar a la columna 8, la mezcla gaseosa seca 7 se separa en la fracción 14, que sale de la parte superior de la columna 8, y en la fracción 15, que sale de la parte inferior de la columna 8. La fracción 14, enriquecida con los compuestos que son más ligeros que el etileno que contiene parte del etileno, se transporta a un sector 16 de cloración que comprende el reactor de cloración suministrado con cloro 17 y el equipo necesario para la separación del 1,2-dicloroetano formado 18, particularmente mediante condensación y separación de gas/líquido, de la corriente de productos derivada del reactor de cloración y que elimina los gases residuales 18 bis no convertidos en la cloración, entre los cuales está el hidrógeno, que se puede valorizar térmica, química o hidráulicamente.

10 La fracción 15 que comprende DCE enriquecido con etileno se introduce entonces en la columna 9 de desorción, después de haber sido recalentada en el intercambiador 16'.

15 Después de hacerla pasar a la columna 9 de desorción equipada con un evaporador de la parte inferior y un condensador de la cabeza, la fracción 15 se separa en la fracción 19 que sale de la parte superior de la columna 9, y en la fracción 20 que sale de la parte inferior de la columna 9. La fracción 19, caracterizada por un contenido muy bajo de hidrógeno, se transporta a la unidad 21 de oxiclорación de etileno, suministrada con oxígeno 22 y con cloruro de hidrógeno 23. La fracción 20 que contiene principalmente DCE se transporta de nuevo a la columna 8 vía la tubería 10, como se explica anteriormente. Los intercambiadores 11 y 16' se acoplan juntos con el objeto de ahorrar energía.

20 La corriente de productos 25 derivada del reactor de oxiclорación se separa en 21 bis en DCE 24 acompañado por subproductos licuados, entre ellos el agua, mediante condensación, seguido de lavado y separación de gas/líquido. La corriente de productos 26 derivada del reactor de oxiclорación de la que se ha extraído el DCE 24 se recicla entonces al reactor 3.

25 El segundo modo preferido del procedimiento según la invención se ilustrará ahora con referencia al dibujo que acompaña a la presente descripción. Este dibujo consiste en la Figura 2 aneja, que representa esquemáticamente una realización del procedimiento para la fabricación de DCE según la invención.

30 Se introduce una fuente de etano 1 y una fuente de oxígeno 2 en el reactor 3 a fin de ser sometidas a una ODH en él. La mezcla gaseosa que contiene etileno, etano sin convertir, agua y constituyente secundario 4, producida durante la etapa de ODH, se somete a un lavado y secado en 5 para eliminar los subproductos así como el agua (6) de ella. Tras una etapa de purificación adicional opcional, la mezcla gaseosa seca formada 7 se transporta entonces a una columna 8 de absorción equipada con un condensador. El agente de lavado procedente de la columna 9 de desorción se introduce en la columna 8 de absorción vía la tubería 10, después de haber sido enfriado y vuelto a presurizar respectivamente en los intercambiadores 11 y 11' y la bomba 12. El agente de lavado reciente se añade vía la tubería 13 al agente de lavado procedente de la columna 9 y una purga 13bis que transporta el agente de lavado hacia un tratamiento adicional (no mostrado) destinado a reducir la concentración de los compuestos que son más pesados que etano en el agente de lavado, de manera que entonces se vuelve a transportar a la tubería 10.

40 Después de hacerla pasar a la columna 8, la mezcla gaseosa seca 7 se separa en la fracción 14, que sale de la parte superior de la columna 8, y en la fracción 15, que sale de la parte inferior de la columna 8. La fracción 14, enriquecida con los compuestos que son más ligeros que el etileno que contiene parte del etileno, se transporta a un sector 16 de cloración que comprende el reactor de cloración suministrado con cloro 17 y el equipo necesario para la separación del 1,2-dicloroetano formado 18, particularmente mediante condensación y separación de gas/líquido, de la corriente de productos derivada del reactor de cloración

45 La corriente de productos 26 derivada del sector de cloración, de la que se ha extraído el 1,2-dicloroetano, se transporta a una columna 27 de absorción, equipada con un condensador y suministrada con un agente de lavado 28, en la que se separa en una fracción enriquecida con etano 29, transportada de nuevo a la fracción 15, y en una fracción enriquecida con compuestos que son más ligeros que el etano 30, que se puede valorizar térmica, química o hidráulicamente.

La fracción 15 que comprende DCE enriquecido con etileno se introduce entonces en la columna 9 de desorción, después de haber sido recalentada en el intercambiador 16'.

50 Después de hacerla pasar a la columna 9 de desorción equipada con un evaporador de la parte inferior y un condensador de la cabeza, la fracción 15 se separa en la fracción 19, que sale de la parte superior de la columna 9, y en la fracción 20, que sale de la parte inferior de la columna 9. La fracción 19, caracterizada por un contenido muy bajo de hidrógeno, se transporta a la unidad 21 de oxiclорación de etileno, suministrada con oxígeno 22 y con cloruro de hidrógeno 23. La fracción 20 que contiene principalmente DCE se transporta de nuevo a la columna 8 vía la tubería 10, como se explica anteriormente. Los intercambiadores 11 y 16' se acoplan juntos con el objeto de ahorrar energía.

55

ES 2 373 695 T3

La corriente de productos 25 derivada del reactor de oxiclорación se separa en 21 bis en DCE 24 acompañado por subproductos licuados, entre ellos el agua, mediante condensación, seguido de lavado y separación de gas/líquido. La corriente de productos 31 derivada del reactor de oxiclорación de la que se ha extraído el DCE 24 se recicla entonces al reactor 3.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de 1,2-dicloroetano partiendo de una corriente de etano, según el cual:
- a) la corriente de etano se somete a oxideshidrogenación catalítica, que produce una mezcla gaseosa que contiene etileno, etano sin convertir, agua y constituyentes secundarios;
 - 5 b) dicha mezcla gaseosa se lava opcionalmente y se seca, produciendo de este modo una mezcla gaseosa seca;
 - c) tras una etapa de purificación adicional opcional, dicha mezcla gaseosa seca se somete a una absorción A1 que consiste en separar dicha mezcla gaseosa en una fracción enriquecida con los compuestos que son más ligeros que etileno, que contiene parte del etileno (fracción A), y en una fracción F1;
 - 10 d) la fracción A es transportada a un reactor de cloración, en el que la mayoría del etileno presente en la fracción A se convierte en 1,2-dicloroetano, y opcionalmente el 1,2-dicloroetano obtenido se separa de la corriente de productos derivada del reactor de cloración;
 - e) opcionalmente, la corriente de productos derivada del reactor de cloración, de la que se ha extraído opcionalmente el 1,2-dicloroetano, se somete a una absorción A2 que consiste en separar dicha corriente en una fracción enriquecida con etano F2, la cual se transporta entonces de nuevo a la fracción F1, y en una fracción enriquecida con compuestos que son más ligeros que el etano F2';
 - 15 f) la fracción F1, que contiene opcionalmente la fracción F2 recuperada en la etapa e) de la absorción A2, se somete a una desorción D que consiste en separar la fracción F1 en una fracción enriquecida con etileno (fracción B) y en una fracción F3, que contiene opcionalmente el 1,2-dicloroetano formado en el reactor de cloración que se extrae entonces si no ha sido extraído previamente, que se recicla a al menos una de las etapas de absorción, opcionalmente después de un tratamiento adicional destinado a reducir la concentración de compuestos que son más pesados que el etano en la fracción F3;
 - 20 g) la fracción B es transportada a un reactor de oxiclорación en el que la mayoría del etileno presente en la fracción B se convierte en 1,2-dicloroetano, el 1,2-dicloroetano obtenido se separa de la corriente de productos derivada del reactor de oxiclорación y se añade opcionalmente al 1,2-dicloroetano formado en el reactor de cloración; y
 - 25 h) la corriente de productos derivada del reactor de oxiclорación, de la que se ha extraído el 1,2-dicloroetano, que contiene opcionalmente una corriente adicional de etano introducida previamente en una de las etapas b) a g), se recicla a la etapa a).
- 30 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fuente de etano contiene al menos 80% en volumen de etano.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fuente de etano contiene al menos 98% en volumen de etano.
- 35 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la oxideshidrogenación catalítica de la etapa a) tiene lugar a una temperatura menor o igual a 650°C.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, durante la etapa b), dicha mezcla gaseosa se lava y después se seca, produciendo así una mezcla gaseosa seca.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, durante la etapa c) de absorción A1, la mezcla gaseosa seca se pone en contacto con un agente de lavado que contiene 1,2-dicloroetano.
- 40 7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fracción A contiene al menos 70% en peso de los compuestos que son más ligeros que el etileno contenido en la mezcla gaseosa seca.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, según el cual la fracción B se caracteriza por un contenido de etileno mayor o igual a 2% en volumen con relación al volumen de la fracción B.
9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa e) no tiene lugar.
- 45 10. Procedimiento para fabricar cloruro de vinilo, según el cual:
- a) una corriente de etano se somete a una oxideshidrogenación catalítica, que produce una mezcla gaseosa que contiene etileno, etano sin convertir, agua y constituyentes secundarios;
 - b) dicha mezcla gaseosa se lava opcionalmente y se seca, produciendo de este modo una mezcla gaseosa

seca;

c) tras una etapa de purificación adicional opcional, dicha mezcla gaseosa seca se somete a una absorción A1 que consiste en separar dicha mezcla gaseosa en una fracción enriquecida con los compuestos que son más ligeros que etileno, que contiene parte del etileno (fracción A), y en una fracción F1;

5 d) la fracción A es transportada a un reactor de cloración, en el que la mayoría del etileno presente en la fracción A se convierte en 1,2-dicloroetano, y opcionalmente el 1,2-dicloroetano obtenido se separa de la corriente de productos derivada del reactor de cloración;

10 e) opcionalmente, la corriente de productos derivada del reactor de cloración, de la que se ha extraído opcionalmente el 1,2-dicloroetano, se somete a una absorción A2 que consiste en separar dicha corriente en una fracción enriquecida con etano F2, la cual se transporta entonces de nuevo a la fracción F1, y en una fracción enriquecida con compuestos que son más ligeros que el etano F2';

15 f) la fracción F1, que contiene opcionalmente la fracción F2 recuperada en la etapa e) de absorción A2, se somete a una desorción D que consiste en separar la fracción F1 en una fracción enriquecida con etileno (fracción B) y en una fracción F3, que contiene opcionalmente el 1,2-dicloroetano formado en el reactor de cloración que se extrae entonces si no ha sido extraído previamente, que se recicla a al menos una de las etapas de absorción, opcionalmente después de un tratamiento adicional destinado a reducir la concentración de compuestos que son más pesados que el etano en la fracción F3;

20 g) la fracción B es transportada a un reactor de oxiclорación en el que la mayoría del etileno presente en la fracción B se convierte en 1,2-dicloroetano, el 1,2-dicloroetano obtenido se separa de la corriente de productos derivada del reactor de oxiclорación y se añade opcionalmente al 1,2-dicloroetano formado en el reactor de cloración;

h) la corriente de productos derivada del reactor de oxiclорación, de la que se ha extraído el 1,2-dicloroetano, que contiene opcionalmente una corriente adicional de etano introducida previamente en una de las etapas b) a g), se recicla a la etapa a); y

25 i) el 1,2-dicloroetano obtenido se somete a una pirólisis, produciendo así cloruro de vinilo.

11. Procedimiento para la fabricación de policloruro de vinilo según el cual:

a) una corriente de etano se somete a una oxideshidrogenación catalítica, que produce una mezcla gaseosa que contiene etileno, etano sin convertir, agua y constituyentes secundarios;

30 b) dicha mezcla gaseosa se lava opcionalmente y se seca, produciendo de este modo una mezcla gaseosa seca;

c) tras una etapa de purificación adicional opcional, dicha mezcla gaseosa seca se somete a una absorción A1 que consiste en separar dicha mezcla gaseosa en una fracción enriquecida con los compuestos que son más ligeros que etileno, que contiene parte del etileno (fracción A), y en una fracción F1;

35 d) la fracción A es transportada a un reactor de cloración, en el que la mayoría del etileno presente en la fracción A se convierte en 1,2-dicloroetano, y opcionalmente el 1,2-dicloroetano obtenido se separa de la corriente de productos derivada del reactor de cloración;

40 e) opcionalmente, la corriente de productos derivada del reactor de cloración, de la que se ha extraído opcionalmente el 1,2-dicloroetano, se somete a una absorción A2 que consiste en separar dicha corriente en una fracción enriquecida con etano F2, la cual se transporta entonces de nuevo a la fracción F1, y en una fracción enriquecida con compuestos que son más ligeros que el etano F2';

45 f) la fracción F1, que contiene opcionalmente la fracción F2 recuperada en la etapa e) de absorción A2, se somete a una desorción D que consiste en separar la fracción F1 en una fracción enriquecida con etileno (fracción B) y en una fracción F3, que contiene opcionalmente el 1,2-dicloroetano formado en el reactor de cloración que se extrae entonces si no ha sido extraído previamente, que se recicla a al menos una de las etapas de absorción, opcionalmente después de un tratamiento adicional destinado a reducir la concentración de compuestos que son más pesados que el etano en la fracción F3;

50 g) la fracción B es transportada a un reactor de oxiclорación en el que la mayoría del etileno presente en la fracción B se convierte en 1,2-dicloroetano, el 1,2-dicloroetano obtenido se separa de la corriente de productos derivada del reactor de oxiclорación y se añade opcionalmente al 1,2-dicloroetano formado en el reactor de cloración;

h) la corriente de productos derivada del reactor de oxiclорación, de la que se ha extraído el 1,2-dicloroetano,

que contiene opcionalmente una corriente adicional de etano introducida previamente en una de las etapas b) a g), se recicla opcionalmente a la etapa a);

i) el 1,2-dicloroetano obtenido se somete a una pirólisis, produciendo así cloruro de vinilo; y

j) el cloruro de vinilo se polimeriza para producir PVC.

5 12. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, según el cual se usan óxidos mixtos que contienen tanto Mo como V, W como V, o Mo, W y V, como sistemas catalíticos para llevar a cabo la oxideshidrogenación catalítica.

10 13. Procedimiento según la reivindicación 12, según el cual, entre aquellos que contienen Mo, W y V, se puede hacer mención de Mo-W-V-Ta-Te-Ti-P-Ni-Ce-O, Mo-W-V-Ta-Te-Ti-P-O, Mo-W-V-Te-Ti-P-Ce-O, Mo-W-V-Te-Ti-P-Ni-O, Mo-W-V-Te-Ti-P-O, Mo-W-V-Te-Ti-O, Mo-W-V-Te-P-O, Mo-W-V-Te-O, Mo-W-V-Ta-Te-Ti-P-Ni-Ce-O, Mo-W-V-Ta-Te-Ti-P-O, Mo-W-V-Te-Ti-P-Ce-O, Mo-W-V-Te-Ti-P-Ni-O, Mo-W-V-Te-Ti-P-O, Mo-W-V-Te-Ti-O, Mo-W-V-Te-P-O, Mo-W-V-Te-O, Mo-W-V-Nb-O, Mo-W-V-Sb-O, Mo-W-V-Ti-Sb-Bi-O, Mo-W-V-Ti-Sb-O, Mo-W-V-Sb-Bi-O, Mo-W-V-Zr-O, Mo-W-V-Nb-Ta-O, Mo-W-V-Nb-O y Mo-W-V-O.



