

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 102**

51 Int. Cl.:

B01D 3/00 (2006.01)

B01J 19/00 (2006.01)

C07C 17/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2006 E 06010016 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016 EP 1857430**

54 Título: **Realización de proceso mejorada en la cloración directa del etileno para obtener 1,2-dicloroetano**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.06.2017

73 Titular/es:
VESTOLIT GMBH (100.0%)
Paul-Baumann-Str. 1
45772 Marl, DE

72 Inventor/es:
KAHSNITZ, JOHN y
POLTE, DIETER

74 Agente/Representante:
ARIAS SANZ, Juan

ES 2 617 102 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

Realización de proceso mejorada en la cloración directa del etileno para obtener 1,2-dicloroetano

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la preparación de dicloroetano y a una disposición para la realización del procedimiento.

10 En la preparación de dicloroetano se distinguen dos rutas de síntesis principales. Mientras que en el denominado proceso de cloración directa (DC) el producto se prepara a partir de etileno y cloro, en el denominado proceso de oxiclación (OC) se produce el mismo producto a partir de HCl, O₂ y etileno. El oxígeno es necesario en el proceso mencionado en el último lugar no solo por motivos técnicos de reacción, sino que sirve también para la reactivación y la obtención de la capacidad de flujo del catalizador usado.

15 El principal campo de aplicación del dicloroetano así generado es el procesamiento posterior mediante descomposición térmica para obtener cloruro de vinilo (VCM) y cloruro de hidrógeno (HCl) en forma de gas. El cloruro de vinilo sirve como sustancia de partida para la polimerización para obtener el poli(cloruro de vinilo) (PVC). El HCl generado se sigue procesando con frecuencia en una instalación de oxiclación. El uso coordinado de las tres etapas de reacción representa el "balanced process" citado con frecuencia.

20 En el proceso de cloración directa se diferencia entre un proceso de temperatura baja (*low temperature chlorination* (LTC)) y un proceso de temperatura alta (*high temperature chlorination* (HTC)).

25 Mientras que el proceso LTC se hace funcionar a 20 - 70 °C, el proceso HTC se efectúa a temperaturas de 85 - 200 °C.

El procedimiento LTC tiene la ventaja de trabajar de manera más selectiva, sin embargo, en contrapartida es claramente desfavorable energéticamente. Así, por ejemplo para la destilación posterior debe alimentarse adicionalmente calor.

30 El procedimiento HTC, por el contrario, es en principio ligeramente menos selectivo, sin embargo, en contrapartida aprovecha el calor de reacción para respaldar la separación destilativa posterior a la reacción.

35 Mediante el uso de catalizadores muy selectivos, entretanto es posible actualmente llevar también el proceso HTC con respecto a la selectividad al intervalo del procedimiento LTC (> 99 %). Por tanto, actualmente se realiza técnicamente de manera prácticamente en exclusiva el proceso HTC.

40 Sin embargo, también en el proceso HTC son posibles aún mejoras adicionales. Dado que el calor de reacción es en un factor de aproximadamente 6 veces mayor que la entalpía de evaporación, no se requiere el calor de reacción producido total para la siguiente destilación. También dispositivos de destilación sencillos logran con una proporción de reflujo de ~ 1 una pureza de dicloroetano de > 99,9 %. Por consiguiente, sigue estando desaprovechado más de la mitad del calor de reacción. Esta cantidad de calor puede alimentarse a un uso práctico dentro o fuera del proceso.

45 Para garantizar un alto rendimiento de dicloroetano, debía impedirse a ser posible la reacción secundaria para dar compuestos de mayor cloración. Para ello se asocia el etileno preferentemente a ser posible de manera intensiva con el otro producto de partida cloro. El contacto desventajoso entre el disolvente usado dicloroetano y el cloro ha de ajustarse por consiguiente a ser posible de manera exacta y ha de limitarse a un mínimo.

50 En algunos documentos (por ejemplo, los documentos DE 4 133 810 A1, DE 0 080 098, EP-A 0 471 987) se dosifica, en contra de este conocimiento, en primer lugar el cloro y el etileno, lo que conduce seguramente a un aumento de la formación de una cantidad indeseada de compuestos de alto punto de ebullición.

55 También la conducción de la reacción se describe en el estado de la técnica con frecuencia. En este caso se considera en parte necesario realizar la reacción en el reactor de circulación para alcanzar un rendimiento satisfactorio (documento DE 0 080 098). Con el uso del procedimiento de acuerdo con la invención descrito en el presente documento, esta necesidad, sin embargo, parece no existir.

60 Otro tema es el calor residual generado durante la reacción. En este caso se describe por ejemplo en la solicitud DE-A 199 10 964 la combinación de "modo de conducción de circulación" y aprovechamiento del calor residual.

El documento US 4.774.372 divulga un procedimiento para la preparación de dicloroetano a partir de etileno y cloro con alta selectividad.

65 El objetivo de la presente invención era una conducción de procedimiento mejorada y más individual del proceso de cloración directa y un mejor aprovechamiento de la energía producida.

- Este objetivo se soluciona mediante un procedimiento para la preparación de 1,2-dicloroetano (DCE), que comprende la alimentación de etileno y cloro en un reactor lleno con dicloroetano con columna de destilación incorporada y un sistema para la recuperación del calor, en el que se realiza la reacción de etileno y cloro para obtener dicloroetano a una temperatura de 80 a 130 °C y una presión absoluta de 0,8 a 5 bar, la mezcla de reacción se mantiene en ebullición y se retira parcialmente el calor de reacción de la mezcla de reacción con ayuda de al menos un intercambiador de calor, caracterizado por que el procedimiento se realiza con un dispositivo que comprende (a) como reactor un reactor R1 con una disposición de un circuito externo P1 con un intercambiador de calor W1 y (b) como columna de destilación incorporada una columna K1 con una disposición de un circuito externo con un intercambiador de calor W2.
- Es objeto de la presente solicitud también un dispositivo para la realización de un procedimiento, caracterizado por que comprende
- (a) un reactor R1 con una disposición de un circuito externo P1 con un intercambiador de calor W1 y
 (b) una columna de destilación incorporada K1 con una disposición de un circuito externo con un intercambiador de calor W2.
- Es objeto de la presente solicitud también un procedimiento para la cloración directa de etileno para obtener dicloroetano usando un reactor que permite una dosificación en serie de etileno y cloro, con una columna incorporada en el reactor y al menos una evacuación de calor externa, tal como se representa en la figura 1.
- La reacción puede tener lugar de acuerdo con la invención en un reactor R1 con la adición en serie de los productos de partida etileno y cloro usando dicloroetano como disolvente y un catalizador. Mediante el calor de reacción que se produce localmente se produce en el reactor un flujo dirigido hacia arriba inducido por las diferencias de densidad.
- Es ventajoso para una buena selectividad con respecto a dicloroetano introducir el etileno disuelto o al menos altamente disperso en la mezcla de reacción (dicloroetano y catalizador). Así está a disposición para el cloro introducido a continuación siempre un componente de reacción deseado. Por el contrario, si no está a disposición etileno libre, puede hacerse reaccionar el cloro con el dicloroetano en la mezcla de reacción para dar compuestos de alto punto de ebullición.
- Los componentes de reacción etileno y cloro pueden estar diluidos mediante gases inertes. Como catalizador se recomienda el uso de cloruro de hierro III modificado con cloruro de sodio y como inhibidor para evitar la formación de productos secundarios se usa preferentemente oxígeno.
- La circulación del medio líquido en el reactor puede producirse por ejemplo por medio de bombas y/o según el principio de termosifón o bien de bomba mamut. La velocidad de circulación del medio líquido debe ser en la zona de mezclado no inferior a 0,1 m/s. La circulación para el intercambio de calor y para la evaporación del producto puede realizarse igualmente por medio de bombas y/o según el principio de termosifón, es incluso posible hacer que los dos procesos conectados sucesivamente se desarrollen en un único circuito de medio líquido.
- En condiciones de reacción típicas de temperaturas de 116 °C y presiones absolutas de 2 bar pueden conseguirse así selectividades de reacción del 99,7 %.
- Las condiciones de reacción indicadas en el presente documento sirven como ejemplo y describen una forma de realización preferente de la invención, sin embargo, no deben considerarse de modo limitante de la invención.
- La columna incorporada K1 ofrece la ventaja de poder usar el calor de reacción producido en el reactor R1 inmediatamente sin intercambio de calor para la destilación que sigue a la reacción. Así pueden separarse del proceso los compuestos de bajo punto de ebullición y componentes volátiles a través de la conducción 1, el producto acabado purificado dicloroetano a través de la conducción 2 y compuestos de alto punto de ebullición a través de la conducción 3.
- A través de un circuito P1 puede cederse el calor de reacción del reactor R1 parcialmente al intercambiador de calor W1. Este intercambiador de calor W1 puede transferir el calor por ejemplo o bien a otro medio del proceso de la misma u otra instalación, que debe calentarse previamente para su uso en este u otro procedimiento, o como alternativa puede procesarse agua para dar vapor de baja presión o para dar agua caliente y puede alimentarse a un uso energético práctico.
- Como elemento de circulación P1 puede usarse también un radiador de gas accionado con etileno que se encuentra bajo sobrepresión. En este caso no existen partes móviles que puedan dañarse mediante cavitación y tiene lugar un mezclado intensivo de la mezcla de reacción con etileno, que tiene una influencia positiva sobre la selectividad.
- Mediante la combinación de la columna de destilación K1 incorporada en el reactor R1 y los intercambiadores de calor externos W1 y opcionalmente W2 para la recuperación del calor pueden ajustarse muchos estados de funcionamiento del reactor. En caso de un modo de conducción con una alta selectividad de dicloroetano de la

reacción y/o bajas expectativas en cuanto a la pureza de dicloroetano puede descargarse y usarse de nuevo mucho calor a través del intercambiador de calor W1. Si la reacción discurre solo con baja selectividad de dicloroetano, o debe cederse dicloroetano de pureza más alta a través de la conducción 2, se descarga preferentemente más calor a través del intercambiador de calor W2 en la cabeza de la columna de destilación K1 y menos a través del intercambiador de calor W1. Mediante la extracción de calor en la cabeza de destilación aumenta la proporción de reflujo en la columna de destilación y su acción de purificación mejora.

Por ejemplo, se requiere una pureza de dicloroetano muy alta (> 99,9 %) para garantizar un procesamiento posterior de bajo contenido en hollín en el dispositivo de craqueo de dicloroetano para dar VCM. El origen del requisito de una mayor purificación puede ser el uso de etileno menos puro o pueden ser problemas de reacción por ejemplo con el catalizador dispuesto en el reactor R1.

Figuras:

La figura 1 muestra una disposición de un dispositivo para la realización del proceso de la presente invención con un reactor R1, en el que se alimentan los productos de partida de la reacción, que presenta un circuito externo P1 con un intercambiador de calor W1, a través del cual puede descargarse el calor de reacción del reactor y que está equipado con una columna K1. También la columna K1 puede comprender un circuito externo con un intercambiador de calor W2, a través del cual puede descargarse el exceso de calor. A través de las conducciones de salida 1, 2 y 3 de la columna pueden descargarse distintos productos de reacción de la reacción que transcurre en el reactor.

Ejemplos:

Ejemplo 1:

A un reactor R1 del modo de construcción tal como se muestra en la figura 1 ($V = 20 \text{ m}^3$, $T = 116 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 2 \text{ bar abs.}$) se alimentan $4.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de Cl_2 y un correspondiente flujo másico de etileno. Como mezcla de reacción se usaron 18 m^3 de mezcla de dicloroetano/catalizador. Como catalizador se usó un cloruro de hierro III modificado con cloruro de sodio. La selectividad de la reacción se encuentra en un 99,7 %. Una columna K1 incorporada en el reactor está constituida por 25 platos y comprende tres derivaciones. En total se genera un calor de reacción de aproximadamente 11 MW de potencia. Si en la zona de fondo del reactor se descarga a través del intercambiador de calor W1 un calor de 1 MW de potencia, puede conseguirse una pureza de producto de dicloroetano del 99,99 % en peso.

Ejemplo 2:

A un reactor R1 del modo de construcción tal como se muestra en la figura 1 ($V = 20 \text{ m}^3$, $T = 116 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 2 \text{ bar abs.}$) se alimentan $4.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de Cl_2 y un correspondiente flujo másico de etileno. Como mezcla de reacción se usaron 18 m^3 de mezcla de dicloroetano/catalizador. Como catalizador se usó un cloruro de hierro III modificado con cloruro de sodio. La selectividad de la reacción se encuentra en un 99,7 %. La columna incorporada K1 está constituida por 25 platos y comprende tres derivaciones. En total se genera un calor de reacción de aproximadamente 11 MW de potencia. Si en la zona de fondo del reactor se descarga a través del intercambiador de calor W1 un calor de 3,5 MW de potencia, puede conseguirse una pureza de producto de dicloroetano del 99,95 % en peso.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de 1,2-dicloroetano, que comprende la alimentación de etileno y cloro a un reactor lleno con dicloroetano con columna de destilación incorporada y un sistema para la recuperación de calor, en donde se realiza la reacción de etileno y cloro para obtener dicloroetano a una temperatura de 80 a 130 °C y una presión absoluta de 0,8 a 5 bar, la mezcla de reacción se mantiene en ebullición y el calor de reacción se retira parcialmente de la mezcla de reacción con ayuda de al menos un intercambiador de calor, caracterizado por que el procedimiento se realiza con un dispositivo que comprende
- 5
- 10 (a) como reactor, un reactor R1 con una disposición de un circuito externo P1 con un intercambiador de calor W1 y
(b) como columna de destilación incorporada, una columna K1 con una disposición de un circuito externo con un intercambiador de calor W2.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la columna de destilación se hace funcionar con el calor de reacción del reactor.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la extracción de calor de la mezcla de reacción se ajusta según los requisitos de la introducción de calor en la columna de destilación.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el calor de reacción se alimenta a otro uso.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la extracción de calor de la mezcla de reacción se realiza por medio de un circuito a través de un intercambiador de calor externo.
- 25 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que el calor de reacción se aprovecha para calentar previamente otros flujos de sustancia o para generar un medio de calentamiento de circulación que puede usarse de manera universal, tal como agua caliente o vapor.
- 30 7. Dispositivo para la realización de un proceso según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que comprende
- 35 (a) un reactor R1 con una disposición de un circuito externo P1 con un intercambiador de calor W1 y
(b) una columna de destilación incorporada K1 con una disposición de un circuito externo con un intercambiador de calor W2.
8. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por que están presentes módulos en el reactor, siendo los módulos preferentemente mezcladoras estáticas.
- 40 9. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, caracterizado por que los productos de partida de la reacción pueden añadirse al reactor a través de aberturas separadas.
10. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que en primer lugar se añade al flujo etileno en la dirección de flujo.
- 45 11. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado por que la columna presenta más de una abertura de extracción.

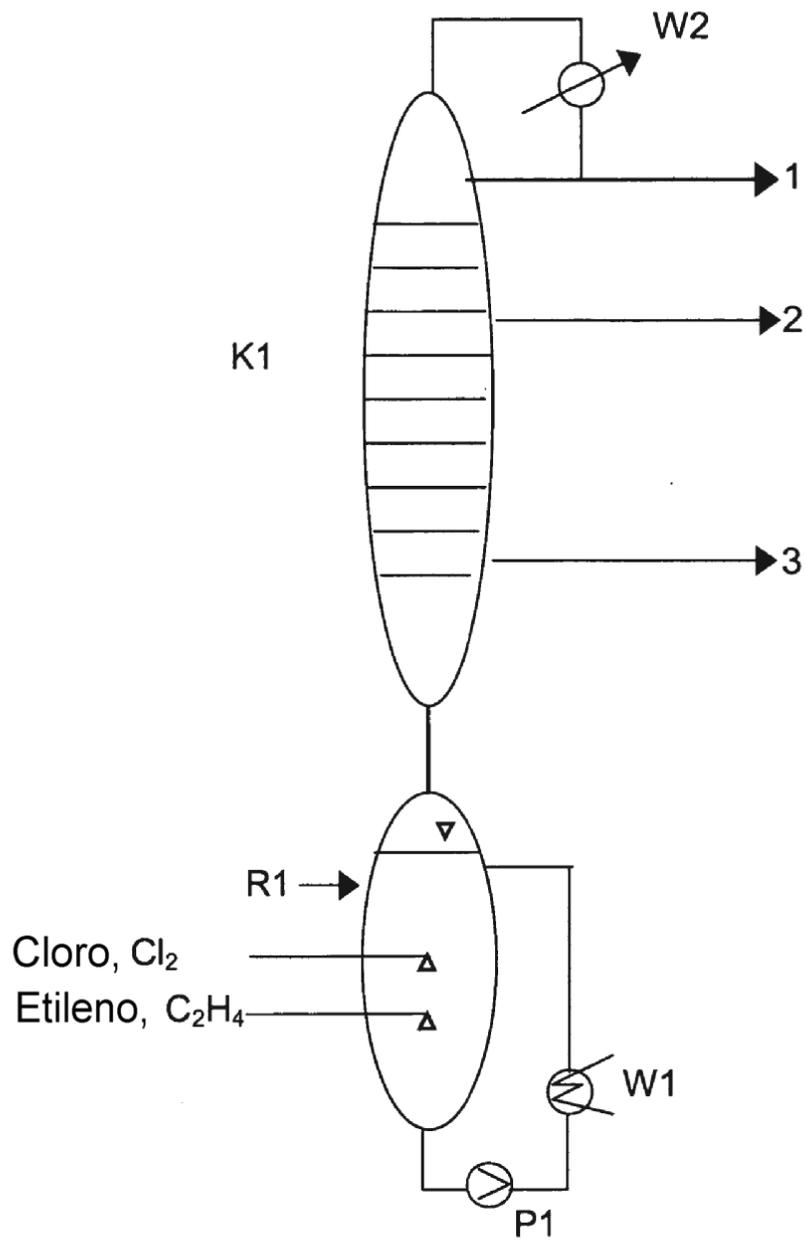


Figura 1