



**FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

1) SOLICITUD DE:			
☒ Patente de invención		☐ Patente de Modelo de Utilidad	
☒ Capítulo I.		☐ Capítulo II.	
2) SOLICITANTE (71)	Nombre: SOLVAY (Société Anonyme) Dirección: Rue du Prince Albert, 33, B-1050 BRUSSELS, Bélgica Nacionalidad o domicilio: Bruselas, Bélgica Lugar de constitución: Bélgica		IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT: ☐ C.E. ☐ OTRO ☐ Cual _____ NÚMERO _____
	Teléfono: _____ Fax: _____ E. Mail: _____		
3) REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN Dirección: Carrera 11 N°. 86-53 Piso 6 Bogotá D.C. Teléfono: 6181088 Fax: 6350824 E. Mail: info@clarkemodet.com.co		IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT: ☐ C.E. ☐ OTRO ☐ NÚMERO: 41.654.882 TP: 20824 CSJ
4) INVENTOR (ES) (72)	Nombre: 1. STREBELLE, Michel; 2. BALTHASART, Dominique Dirección: 1. Rue Sombre, 84, B-1150 Brussels, Bélgica; 2. Rue Du Chateau Beyaerd, 150, B-1120 Brussels, Bélgica Nacionalidad o Domicilio: Todos los anteriores, Bélgica		
5) PCT (86)			
Solicitud Internacional No. PCT/EP2005/057046 Fecha: DIC. 21, 2005			
Publicación Internacional No. WO 2006/067191 A1 Fecha: JUNIO 29, 2006			
6) Título (54) PROCESO DE ELABORACIÓN DE 1,2-DICLOROETANO			
7) Clasificación Internacional: C07C 17/02 C07C 17/156 C07C 19/045 C07C 17/25 C07C 21/06 C08F 14/06			
8) PRIORIDAD SI ☒ NO ☐	33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	Francia	Dic. 23, 2004	04.13873
	Francia	Abril 1, 2005	05.03252
	Francia	Abril 1, 2005	05.03253
9) Comprobante de pago N°. 07-6,138 DE Enero 22 de 2007 y 06-87,702 de nov. 14 de 2006			
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta pagina			

7

10)

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona Jurídica
- ☒ Poderes, si fuera el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud Internacional. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos).
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 x 12 y 6 x 6 cm
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionados parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros:
 - 1. Solicitud PCT
 - 2. Reporte de búsqueda

11) FIGURA CARACTERÍSTICA:

12) Solicitud concesión de la patente,

NOMBRE: DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA:

C.C. 41.654.882 de Bogota TP 20824 CSJ

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta pagina

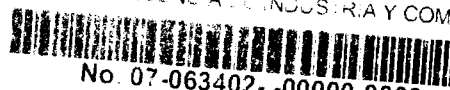
7986

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 000176009 2

RECIBO OFICIAL DE CADA : 07 - 0.120
FECHA : ENERO 12 DE 2007

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-063402- -00000-0000

Dep 2620 NUECLACIONE
Lvs. 378 FASENACIONALI
Folios: 72

***** COMPOSICION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VALOR
CLARKE MODET Y CO. COLOMBOS	BOLETO	CAJA DE PAGO	050-00110 6	00904105	10/01/2007	10.120.000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTADO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-07	OTROS SERVICIOS DE FABRICACION	990 VALOR COMPLEMENTO TARIFA ADOPTADA
		TOTAL :	10.120.000.00

SON: DOSCIENTOS CUARENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CADA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 87,702
FECHA : NOVIEMBRE 14 DE 2006

RECIBO OFICIAL DE CAJA
No 07-J63.02-00000-0000
AGENCIA PRESENTACION DE OBSERVACIONES

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMBIA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	50104821	14/11/2006	11,862,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-04	PRESENTACION DE OBSERVACIONES	
12		MARCAS Y LEHAS COMERCIALES	246,000.00
		TOTAL :	\$ 246,000.00

SON: DOSCIENTOS CUARENTA Y SEIS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

U

P. 257 (5)

TRADUCCION OFICIAL NO. 376.2007.

EL TEXTO QUE SIGUE ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLES. LLEVA LA FIRMA Y EL SELLO DE HELENA URIBE DE LEMOINE, TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL POR RESOLUCION NO. 3618 DEL MINISTERIO DE JUSTICIA DE COLOMBIA, DE FECHA 6 DE SEPTIEMBRE DE 1972.

TRADUCCION DE LOS SELLOS QUE SE ENCUENTRAN EN EL PODER OTORGADO POR **ANNE VANDE GUCHT**, REPRESENTANTE LEGAL DE **SOVALY SOCIEDAD ANONIMA**, UNA SOCIEDAD CONSTITUIDA BAJO LAS LEYES DE BELGICA, CON DOMICILIO EN RUE DU PRINCE ALBERT, 33-B-1050 BRUSELAS, BELGICA, A LAS DOCTORAS **DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN** Y **CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ**.

OTORGADO EN BRUSELAS, EL DIA 15 DE ENERO DE 2007.

FIRMADO: ILEGIBLE.

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDADES)
PODERES OTORGADOS EN: EL SALVADOR, ESTADOS UNIDOS, MEXICO Y VENEZUELA.

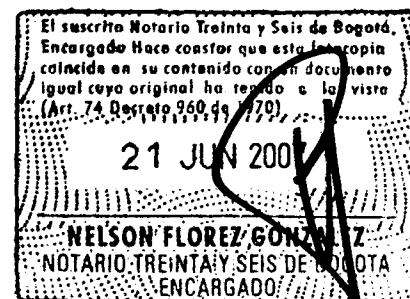
A los 15 días del mes de Enero de 2007, el Notario que suscribe DA FE que:

1. **ANNE VANDE GUCHT**, mayor de edad y domiciliado en c/o SOLVAY (Sociedad Anónima) Rue de Ransbeek, 310 -b-1120 Bruselas, Bélgica firmó de su puño y letra el documento que antecede.
2. Conoce al otorgante y que éste está legalmente capacitado para el otorgamiento.
3. El otorgante ha firmado el referido documento en su carácter de **REPRESENTANTE AUTORIZADO** de la persona jurídica **SOLVAY (Sociedad Anónima)**
4. La citada persona jurídica con sede en Rue Du Prince Albert, 33-B-1050 Bruselas, Bélgica, está legalmente constituida, que tiene actualmente existencia legal y que el acto para el cual se ha otorgado este poder está comprendido entre los que constituyen su objeto social.
5. El otorgante tiene efectivamente la representación que ostenta, que ésta es legítima y que está facultado para otorgar este poder.
6. Las anteriores certificaciones de los puntos 3, 4 y 5 me constan porque he tenido a la vista los documentos auténticos

FIRMADO: BERNARD WILLOCKX, NOTARIO PÚBLICO DE BRUSELAS

HAY SELLO DEL NOTARIO

[Handwritten signature]



5

APOSTILLA

(CONVENCIÓN DE LA HAYA DEL 5 DE OCTUBRE DE 1961)

1. PAÍS: BELGICA

EL PRESENTE DOCUMENTO PUBLICO

2. HA SIDO FIRMADO POR: **WILLOCX, BERNARD**
3. ACTUANDO EN SU CAPACIDAD DE: NOTARIO
4. LLEVA EL SELLO DE: NOTARIO EN BRUSELAS

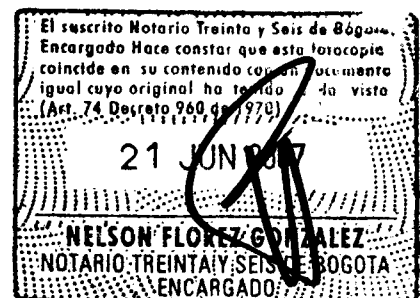
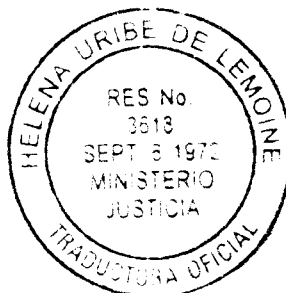
CERTIFICADO

5. EN BRUSELAS
6. EL 8 DE DE FEBRERO DE 2007
7. POR EL SERVICIO PUBLICO FEDERAL DE RELACIONES EXTERIORES,
COMERCIO EXTERIOR Y COOPERACION AL DESARROLLO
8. NUMERO **9805070208976886**
9. HAY SELLO DEL SERVICIO PUBLICO FEDERAL DE RELACIONES
EXTERIORES. COMERCIO EXTERIOR Y COOPERACION AL
DESARROLLO
10. FIRMA: LACROIX NATHALIE.

LA TRADUCTORA OFICIAL

Helena Uribe de Lemoine

HELENA URIBE DE LEMOINE



P 887

COLOMBIA

Carrera 11 N. 86-53 Piso 6 Bogotá Colombia Tel: +57 1 6181088 Fax: +57 1 6335824 Email: info@barkemodet.com.co

PODER

Yo, nosotros, su(s) representante(s)

en mi/nuestro(s) carácter de representante(s) legales de

una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de

y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en

por el presente instrumento confiero (conferimos) poder especial a favor de DELIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, con Cédula de Ciudadanía No. 41.654.882 de Bogotá, y tp. 20824 y CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, con Cédula de Ciudadanía No. 40.017.374 de Tunja, y tp. 36448, con domicilio en Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre del (de la) otorgante le (la) representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a los siguientes asuntos:

- 1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: patentes de invención, modelos de utilidad; diseños industriales, variedades vegetales; marcas, lemas, nombres y enseñas comerciales y denominaciones de origen; así como sus renovaciones, prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 2) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.
- 3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos y/o licencias de funcionamiento; así como sus renovaciones o prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá(n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelas y de policía; en acciones o juicios promovidos por el (la) mandante o en contra el (ella).
- 5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente.
- 6) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para, conciliar, cancelar, transigir, comprometer en árbitros, desistir, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos del proceso.
- 7) Ratificar o no la agencia oficiosa.
- 8) Así mismo faculto (facultamos) a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y defender apoderados judiciales o extrajudiciales, sustituir el presente poder y revocar las actuaciones que iniciaren.

Dado y firmado en

a los

días

POWER OF ATTORNEY

I/we, the undersigned

Anna VAN DER GIL

legal representative(s) of

SOLVAY (Societe Anonyme)

an organization existing under the laws of Belgium

and in present execution of its business activity, domiciled at Rue du Prince Albert, 33 - B-1050 BRUSSELS (Belgium)

do hereby grant POWER OF ATTORNEY to DELIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, identification card No. 41.654.882 of Bogotá, and tp. 20824 and CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, tp. 36448, identification card No. 40.017.374 of Tunja, residing in Bogotá, Colombia, to act in the order of their appointment in behalf of grantor before any entity, authority and/or natural or juridical person, specially before those Administrative, Administrative-Contentious, Judicial, arbitration courts, and/or any other, in all matters concerning the following

„Container and method of manufacturing it”

- 1) To apply, process, obtain and/or register any of the modalities of Industrial Property, such as: Patents of Invention, Utility Models; Designs, plant varieties; Marks, Slogans, Trade Names and emblems and appellations of Origin; as well as their renewals, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 2) To apply, process, obtain and/or register copyrights of any kind as well as protection of industrial secrets or know-how.
- 3) To apply, process, obtain and/or register sanitary registrations, operating authorizations and/or licenses; as well as their renewals or assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 4) To bring actions of opposition, observations, claims, reconsideration, appeal or legal remedies, cancellations, nullity, protection to the consumer, granting of licenses, protection of trade secrets and other actions related with rights derived from the above-mentioned matters and against the unfair competition, actions resulting from the obtaining or exploitation of licenses, recovering damages actions. They can also intervene or participate in Civil, Commercial, Criminal or Contentious-Administrative Trials; the actions for writ mandamus, police actions; in actions, lawsuits or litigations instituted by the grantor or against him.
- 5) To register domain names before the competent entity.
- 6) To the effect of this mandate the above-named proxy are empowered to: conciliate, cancel, settle, submit to arbitration, withdraw and to receive and take possession of the litigation related objet and waive or renounce the rights granted or in process of granting, admit the facts of the case.
- 7) To ratify or not the officious agency.
- 8) I (we) hereby appoint the afore mentioned attorneys with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys, substitute this Power of Attorney and to revoke such institutions.

Granted and signed at Brussels

on this 15

days



7

CERTIFICADO NOTARIAL

(Cuando el solicitante es SOCIEDAD)

(Powers of attorney granted in El Salvador, United States, Mexico, U.S.A. and Venezuela)

A los _____ días del mes de _____ de _____
el Notario que suscribe D.A.F.F. de que _____

1. _____
(nombre de la persona que firma el poder)

mayor de edad y domiciliado en _____
firmo de su puño _____

y letra el documento que antecede

2. Conoce al otorgante y que este está legalmente capacitado para el otorgamiento

3. El otorgante ha firmado el referido documento en su carácter de _____
de la persona jurídica _____

4. La citada persona jurídica con sede en _____ está legalmente constituida que tiene actualmente existencia legal y que el acto para el cual se ha otorgado este poder está comprendido entre los que constituyen su objeto social.

5. El otorgante tiene efectivamente la representación que ostenta que esta es legítima y que está facultado para otorgar este poder.

6. las anteriores certificaciones de los puntos 3, 4 y 5, me constan porque he tenido a la vista los documentos auténticos.

Notario Público

NOTA: A continuación de lo anterior, el Consúl de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

CERTIFICADO NOTARIAL (Cuando el solicitante es INDIVIDUO)

A los _____ días del mes de _____ de _____
el Notario que suscribe D.A.F.F. de que _____

1. _____
(nombre de la persona que firma el poder)

mayor de edad y domiciliado en _____
firmo en su presencia _____

el documento que antecede, conoce al otorgante y que este está legalmente capacitado para el otorgamiento.

Notario Público

NOTA: A continuación de lo anterior, el Consúl de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

Para todos los demás países el Señor Consúl de Colombia o ante quien se otorgue, debe expedir una certificación dejando constancia 1) de la existencia legal de la sociedad, 2) de que esta ejerce actualmente su objeto social, y 3) de que la persona o personas que otorgan el poder están facultadas para hacerlo, dejando constancia así mismo de que tuvo a la vista las pruebas que acrediten tales circunstancias.

LEGALIZACIÓN POR EL CONSUL DE COLOMBIA
O POR APOSTILLA

NOTARIAL CERTIFICATE

(When the applicant is a CORPORATION)

(Powers of attorney granted in El Salvador, Mexico, U.S.A. and Venezuela)

This _____ day of _____ 2007
the undersigned Notary Public _____

1. _____
(name of the person who signs the power of attorney)

of legal age and domiciled in _____ (SON VAY (Societe Anonyme) Rue de Ransbeek, 310 - B-1120 BRUSSELS (Belgium) set his hand on the foregoing document.

2. The grantor is to him personally known and that he/she has legal capacity to execute the document

3. The grantor has executed the foregoing document in his capacity of Authorized Representative of the juridical person SON VAY (Societe Anonyme) _____

4. The mentioned juridical person with place of business in Rue du Prince Albert, 35 - B-1050 BRUSSELS (Belgium) is duly organized, has actual legal existence and that the purposes for which the power of attorney is granted are within the scope of its corporate purposes.

5. The grantor has in fact the referred quality and that his/her representation is legal and that he/she is empowered to grant this power of attorney

6. I have based the above certifications 3, 4 and 5, on the authentic documents which for such purpose were exhibited to me.

NOTA: Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary Public.

NOTARIAL CERTIFICATE (When the applicant is an INDIVIDUALS)

On this _____ day of _____
the undersigned Notary CERTIFIES that:

1. _____
(name of the person who signs the Power of Attorney)

of legal age and domiciled at _____

signed in his presence the foregoing document, the grantor is to him personally known and that he/she has legal capacity to execute the document

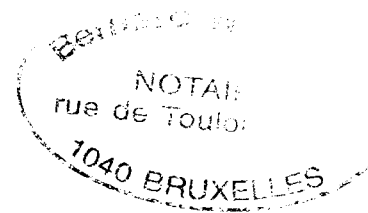
Notary Public

NOTA: Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary Public

For all other countries the Colombian Consul or before who it is granted must issue a certification stating 1) the legal existence of the corporation, 2) that the corporate purposes are actually being accomplished, 3) that the person or persons who grant to do it. The Consul will certify coincides in its content with a document whose original he has seen and the circumstances were exhibited to him.

LEGALIZATION BY THE COLOMBIAN CONSUL OR APOSTILLE





APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Pays: Belgique
2. Le présent acte public a été signé par: Willoex, Bernard
3. Agissant en qualité de: Notaire
4. Est revêtu du sceau / timbre de: Notaire
Brussels

Attesté

5. A Bruxelles
6. Le: 08/02/2007
7. Par le Service public fédéral Affaires étrangères, Commerce extérieur et Coopération
au Développement
8. Sous le n°: 9805070208976886
9. Sceau/timbre:

10. Signature:

Nathalie Willoex



(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
29 June 2006 (29.06.2006)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2006/067191 A1

(51) International Patent Classification:

C07C 17/02 (2006.01) C07C 17/25 (2006.01)
C07C 17/156 (2006.01) C07C 21/06 (2006.01)
C07C 19/045 (2006.01) C08F 14/06 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/EP2005/057046

(22) International Filing Date:

21 December 2005 (21.12.2005)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

04.13873 23 December 2004 (23.12.2004) FR
05.03252 1 April 2005 (01.04.2005) FR
05.03253 1 April 2005 (01.04.2005) FR

(71) Applicant (for all designated States except US): SOLVAY
(Société Anonyme) [BE/BE]; Rue Du Prince Albert, 33,
B-1050 Brussels (BE).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): STREBELLE,
Michel [BE/BE]; Rue Sombre, 84, B-1150 Brussels (BE).
BALTHASART, Dominique [BE/BE]; Rue Du Chateau
Beyaerd, 150, B-1120 Brussels (BE).

(74) Agents: JACQUES, Philippe et al.; SOLVAY (Société
Anonyme), Intellectual Property Department Rue De,
Ransbeek, 310, B-1120 Brussels (BE).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF 1,2-DICHLOROETHANE

(57) Abstract: Process for the manufacture of 1,2-dichloroethane starting with a hydrocarbon source according to which : a) the hydrocarbon source is subjected to a first cracking step, namely a pyrolysis step carried out in a cracking oven, thus producing a mixture of cracking products; b) the said mixture of cracking products is subjected to a succession of treatment steps which make it possible to obtain a mixture of products containing ethylene and other constituents, among which an aqueous quenching step, an alkaline washing step aimed at removing at least most of the carbon dioxide generating an alkaline solution and an oxidation step aimed at removing the hydrogen sulphide contained in the mixture of cracking products; c) the mixture of products containing ethylene derived from step b) is separated into at least one fraction containing ethylene and into a heavy fraction; d) the fraction(s) containing ethylene is (are) conveyed to a chlorination reactor and/or an oxychlorination reactor, in which reactors most of the ethylene present is converted to 1,2-dichloroethane; e) the 1,2-dichloroethane obtained is separated from the streams of products derived from the chlorination and oxychlorination reactors.

WO 2006/067191 A1

Process for the manufacture of 1,2-dichloroethane

The present invention relates to a process for the manufacture of 1,2-dichloroethane (DCE), a process for the manufacture of vinyl chloride (VC) and a process for the manufacture of polyvinyl chloride (PVC).

To date, ethylene which is more than 99.8 % pure is normally used for the manufacture of DCE. This ethylene of very high purity is obtained via the cracking of various petroleum products, followed by numerous complex and expensive separation steps in order to isolate the ethylene from the other products of cracking and to obtain a product of very high purity.

Given the high cost linked to the production of ethylene of such high purity, various processes for the manufacture of DCE using ethylene having a purity of less than 99.8 % have been developed. These processes have the advantage of reducing the costs by simplifying the course of separating the products resulting from the cracking and by thus abandoning complex separations which are of no benefit for the manufacture of DCE.

The products leaving the first cracking step, namely the pyrolysis step carried out in a cracking oven, are conventionally subjected to a succession of treatment steps such as an aqueous quenching in order to condense the water contained in the products and an alkaline washing aimed at removing the hydrogen sulphide (H_2S) and the carbon dioxide (CO_2) contained in the products. The first is a toxic contaminant while the second poses a problem of formation of solids in the cold areas under high pressure which are used for the downstream separation of the cracking products.

The presence of sulphur may result from a contamination of the hydrocarbon source to be cracked such as the use of sulphur additives during the supply of the cracking oven.

It is desired to remove the H_2S which, apart from its toxicity, could contaminate the catalysts used in the steps of chlorination or oxychlorination of ethylene to DCE if it were carried with the ethylene. The activities of these catalysts, which are generally respectively based on iron and copper chlorides, would be affected by formation of the corresponding sulphides or sulphates.

The conventional method used in the crackings consists in an alkaline washing with a strong base such as sodium hydroxide (NaOH) which is necessary to fix the weak acids such as H₂S and CO₂.

Moreover, the production of DCE consumes basic solutions in order to
5 neutralize the acidic effluents. A well-known case is the washing of the crude gases leaving an oxychlorination. It is desired to fix the unconverted hydrogen chloride (HCl) in order to avoid problems of corrosion downstream of the equipment. The use of an alkali loop which supplies any device for gas-liquid contact (spray column, ejector followed by a section for gas-liquid separation) is
10 interesting.

In the context of a coupling of a cracking and a VCM unit, it is desired to upgrade the solution resulting from the alkaline washing of the hydrocarbons in order to neutralize the HCl not converted during the oxychlorination. To do this, it is therefore necessary to destroy the H₂S contained in the cracking products or
15 in this alkaline solution.

The subject of the present invention is therefore a process for the manufacture of DCE starting with a hydrocarbon source according to which :

- a) the hydrocarbon source is subjected to a first cracking step, namely a
20 pyrolysis step carried out in a cracking oven, thus producing a mixture of cracking products;
- b) the said mixture of cracking products is subjected to a succession of treatment steps which make it possible to obtain a mixture of products containing ethylene and other constituents, among which an aqueous quenching step, an alkaline washing step aimed at removing at least most of the carbon dioxide
25 generating an alkaline solution and an oxidation step aimed at removing the hydrogen sulphide contained in the mixture of cracking products;
- c) the mixture of products containing ethylene derived from step b) is separated into at least one fraction containing ethylene and into a heavy fraction;
- d) the fraction(s) containing the ethylene is (are) conveyed to a chlorination
30 reactor and/or an oxychlorination reactor, in which reactors most of the ethylene present is converted to 1,2-dichloroethane;
- e) the 1,2-dichloroethane obtained is separated from the streams of products derived from the chlorination and oxychlorination reactors.

The expression hydrogen sulphide is understood to mean the hydrogen
35 sulphide itself, but also the other sulphides which may be present in the medium in traces, such as for example CS₂ and COS.

The hydrocarbon source considered may be any known hydrocarbon source. Preferably, the hydrocarbon source subjected to cracking (step a)) is chosen from the group consisting of naphtha, gas oil, natural gas liquid, ethane, propane, butane, isobutane and mixtures thereof. In a particularly preferred manner, the hydrocarbon source is chosen from the group consisting of ethane, propane and propane/butane mixtures. Good results were obtained with a hydrocarbon source chosen from the group consisting of propane and propane/butane mixtures. The propane/butane mixtures may exist as such or may consist of mixtures of propane and butane.

The expression ethane, propane, butane and propane/butane mixtures is understood to mean, for the purposes of the present invention, products that are commercially available, namely that consist mainly of the pure product (ethane, propane, butane or propane/butane as a mixture) and secondarily of other saturated or unsaturated hydrocarbons, which are lighter or heavier than the pure product itself.

The expression first cracking step, namely a pyrolysis step carried out in a cracking oven (step a)), is understood to mean a conversion, under the action of heat, of the hydrocarbon source in the presence or absence of third compounds such as water, oxygen, a sulphur derivative and/or a catalyst so as to give rise to the formation of a mixture of cracking products.

This mixture of cracking products advantageously comprises hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, nitrogen, oxygen, hydrogen sulphide, organic compounds comprising at least one carbon atom and water.

This first cracking step is advantageously followed by step b) consisting of a succession of treatment steps among which are the steps for thermal recovery of the heat of the cracked gases, optionally organic quenching (optionally including recovery of heat through a succession of exchangers with intermediate fluids), aqueous quenching, compression and drying of the gases, alkaline washing aimed at removing at least the majority of the carbon dioxide generating an alkaline solution, optionally hydrogenating the undesirable derivatives such as, for example, acetylene, optionally removing part of the hydrogen and/or the methane and oxidation aimed at removing H_2S . The aqueous quenching step advantageously precedes the alkaline washing step.

According to the first variant of the process according to the invention, the oxidation step aimed at removing the H_2S advantageously consists in the destruction of H_2S via the introduction of an oxidizing agent at the aqueous

quenching step. The aqueous quenching and alkaline washing steps may then be separate steps or may be combined. They are preferably two separate steps. In a particularly preferred manner, the aqueous quenching step precedes the alkaline washing step.

- 5 Any oxidizing agent may be used. There may be mentioned in particular hydrogen peroxide, sodium hypochlorite and chlorine oxides. Hydrogen peroxide and sodium hypochlorite are however preferred with a most particular preference for hydrogen peroxide.

- 10 According to this first variant, when sodium hypochlorite is used as oxidizing agent, it is advantageously used in a sodium hypochlorite:hydrogen sulphide weight ratio ranging from 5:1 to 15:1. Preferably, it is used in a sodium hypochlorite:hydrogen sulphide weight ratio ranging from 8:1 to 9:1.

- 15 According to this first variant, when hydrogen peroxide is used as oxidizing agent, it is advantageously used in a hydrogen peroxide:hydrogen sulphide weight ratio varying from 1:1 to 3:1. Preferably, it is used in a hydrogen peroxide:hydrogen sulphide weight ratio of 1:1.

The oxidizing agent may be introduced in any form. Preferably, it is introduced in the form of an aqueous solution.

- 20 According to this first variant, when sodium hypochlorite is used as oxidizing agent in the form of an aqueous solution, the sodium hypochlorite concentration of the latter is advantageously between 10 and 15 % by weight. Preferably, it is of the order of 12.5 % by weight.

- 25 According to this first variant, when hydrogen peroxide is used as oxidizing agent in the form of an aqueous solution, the hydrogen peroxide concentration of the latter is advantageously between 35 and 70 % by weight. Preferably, it is of the order of 50 % by weight.

- 30 According to this first variant, when hydrogen peroxide is used as oxidizing agent, the aqueous effluent resulted from the oxidation step is preferably subjected to a flocculation-decantation step in order to remove therefrom the insoluble and colloidal sulphur formed, before being discharged.

- 35 According to a second variant of the process according to the invention, the oxidation step aimed at removing H_2S advantageously consists in the destruction of H_2S via the introduction of an oxidizing agent at the alkaline washing step, preferably in the washing column. Advantageously, the alkaline washing step takes place after the aqueous quenching step.

Any oxidizing agent may be used. There may be mentioned in particular hydrogen peroxide, sodium hypochlorite and the oxides of chlorine. Hydrogen peroxide and sodium hypochlorite are however preferred, with a most particular preference for hydrogen peroxide.

- 5 According to this second variant, when sodium hypochlorite is used as oxidizing agent, it is advantageously used in a sodium hypochlorite:sulphide ion molar ratio of 4:1.

- 10 According to this second variant, when hydrogen peroxide is used as oxidizing agent, it is advantageously used in a hydrogen peroxide:sulphide ion molar ratio of 4:1.

The oxidizing agent may be introduced in any form. Preferably, it is introduced in the form of an aqueous solution.

- 15 According to this second variant, when sodium hypochlorite is used as oxidizing agent in the form of an aqueous solution, the sodium hypochlorite concentration of the latter is advantageously between 10 and 15 % by weight. Preferably, it is of the order of 12.5 % by weight.

- 20 According to this second variant, when hydrogen peroxide is used as oxidizing agent in the form of an aqueous solution, the hydrogen peroxide concentration of the latter is advantageously between 35 and 70 % by weight. Preferably, it is of the order of 50 % by weight.

The oxidizing agent may be introduced alone or as a mixture with NaOH. Preferably, it is introduced as a mixture with NaOH.

- 25 This variant has the advantage of making it possible to limit the number of operations and, in the case where hydrogen peroxide is the oxidizing agent, to avoid the formation of a sulphur colloid which risks coagulating and creating blockages since, in this case, it is the sulphates that are formed.

- 30 According to a third variant of the process according to the invention, the oxidation step aimed at removing H_2S advantageously consists in the destruction of H_2S via the introduction of an oxidizing agent into the alkaline solution derived from the alkaline washing step, preferably placed in an intermediate buffer reservoir. Advantageously, the alkaline washing step takes place after the aqueous quenching step.

- 35 Any oxidizing agent may be used. There may be mentioned in particular hydrogen peroxide, sodium hypochlorite and the oxides of chlorine. Hydrogen peroxide and sodium hypochlorite are however preferred, with a most particular preference for hydrogen peroxide.

According to this third variant, when sodium hypochlorite is used as oxidizing agent, it is advantageously used in a sodium hypochlorite:sulphide ion molar ratio of 4:1.

5 According to this third variant, when hydrogen peroxide is used as oxidizing agent, it is advantageously used in a hydrogen peroxide:sulphide ion molar ratio of 4:1.

The oxidizing agent may be introduced in any form. Preferably, it is introduced in the form of an aqueous solution.

10 According to this third variant, when sodium hypochlorite is used as oxidizing agent in the form of an aqueous solution, the sodium hypochlorite concentration of the latter is advantageously between 10 and 15 % by weight. Preferably, it is of the order of 12.5 % by weight.

15 According to this third variant, when hydrogen peroxide is used as oxidizing agent in the form of an aqueous solution, the hydrogen peroxide concentration of the latter is advantageously between 35 and 70 % by weight. Preferably, it is of the order of 50 % by weight.

20 This variant has the advantage of allowing a limitation of the number of operations and, in the case where hydrogen peroxide is the oxidizing agent, to avoid the formation of a sulphur colloid which risks coagulating and creating blockages since, in this case, it is the sulphates that are formed.

This variant has the advantage of limiting the possibilities of undesirable effect of side reactions of the oxidizing agent in the medium of the cracking products essentially consisting of fuels or reactive products such as hydrogen, alkanes, alkenes and acetylene.

25 According to the three variants of the process according to the invention, the mixture of products subjected to the oxidation step is also advantageously subjected to the other treatment steps following the first cracking step. An alkaline solution consequently advantageously results therefrom in all cases.

30 The second and third variants of the process according to the invention are preferred with a most particular preference for the third variant.

Advantageously, the mixture of products containing ethylene and other constituents obtained in step b) comprises hydrogen, methane, compounds comprising from 2 to 7 carbon atoms, carbon monoxide, nitrogen and oxygen. The hydrogen, the methane and the compounds comprising from 2 to 7 carbon atoms other than acetylene are preferably present in an amount of at least 200 ppm by volume relative to the total volume of the said mixture of products.

The carbon monoxide, the nitrogen, the oxygen and the acetylene may be present in an amount of less than 200 ppm by volume or in an amount of at least 200 ppm by volume relative to the total volume of the said mixture of products. Compounds containing more than 7 carbon atoms, carbon dioxide, hydrogen sulphide and water may also be present in the abovementioned mixture of products in an amount of less than 200 ppm by volume relative to the total volume of the said mixture of products.

After step b) defined above, the mixture of products containing ethylene and other constituents is subjected to step c) which advantageously comprises a maximum of four, preferably a maximum of three separation steps in order to obtain the fraction or fractions containing ethylene.

The separation of the mixture of products containing ethylene and other constituents in step c) leads to the formation of at least one fraction containing ethylene, preferably two fractions containing ethylene, in a particularly preferred manner one fraction containing ethylene which is enriched with the compounds lighter than ethylene, called below fraction A, and a second fraction containing ethylene, advantageously enriched with ethylene, called fraction B below, and a heavy fraction (fraction C).

According to the process according to the invention, fraction A is advantageously conveyed to the chlorination reactor and fraction B advantageously to the oxychlorination reactor, preferably after expansion with recovery of energy.

According to the process of the invention, the quantities defined below to characterize the fraction B and the fraction A are those before their respective entry into oxychlorination and into chlorination.

Fraction B is advantageously characterized by a hydrogen content of less than or equal to 2 %, preferably of less than or equal to 0.5 % and in a particularly preferred manner of less than or equal to 0.1 % by volume relative to the total volume of fraction B.

Fraction B is characterized by a content of compounds containing at least 3 carbon atoms, advantageously less than or equal to 0.01 %, preferably less than or equal to 0.005 % and in a particularly preferred manner less than or equal to 0.001 % by volume relative to the total volume of fraction B.

Fraction B advantageously contains from 40 % to 99.5 % by volume of ethylene relative to the total volume of fraction B. Fraction B advantageously contains at least 40 %, preferably at least 50 % and in a particularly preferred

manner at least 60 % by volume of ethylene relative to the total volume of fraction B. Fraction B advantageously contains at most 99.5 %, preferably at most 99.2 % and in a particularly preferred manner at most 99 % by volume of ethylene relative to the total volume of fraction B.

5 In the preferred case where the hydrocarbon source is ethane, fraction B advantageously comprises at least 60 %, preferably at least 70 % and in a particularly preferred manner at least 75 % by volume of ethylene relative to the total volume of fraction B. Fraction B advantageously comprises at most 99.5 %, preferably at most 99.2 % and in a particularly preferred manner at most 99 % by volume of ethylene relative to the total volume of fraction B.

10 In the preferred case where the hydrocarbon source is a propane/butane mixture, fraction B advantageously comprises at least 40 %, preferably at least 50 % and in a particularly preferred manner at least 60 % by volume of ethylene relative to the total volume of fraction B. Fraction B advantageously comprises at most 99.5 %, preferably at most 99.2 % and in a particularly preferred manner at most 99 % by volume of ethylene relative to the total volume of fraction B.

15 Fraction B is additionally characterized by an acetylene content which is advantageously less than or equal to 0.01 %, preferably less than or equal to 0.005 % and in a particularly preferred manner less than or equal to 0.001 % by volume relative to the total volume of fraction B.

20 Fraction A is advantageously enriched with compounds which are lighter than ethylene. These compounds are generally methane, nitrogen, oxygen, hydrogen and carbon monoxide. Advantageously, fraction A contains at least 70 %, preferably at least 80 % and in a particularly preferred manner at least 85 % of compounds lighter than ethylene which are contained in the mixture of products subjected to step b). Advantageously, fraction A contains at most 99.99 %, preferably at most 99.97 % and in a particularly preferred manner at most 99.95 % of compounds lighter than ethylene which are contained in the mixture of products subjected to step b).

30 In the preferred case where the hydrocarbon source is ethane, fraction A contains at least 90 %, preferably at least 95 % and in a particularly preferred manner at least 98 % of compounds lighter than ethylene which are contained in the mixture of products subjected to step b). Advantageously, fraction A contains at most 99.99 %, preferably at most 99.98 % and in a particularly preferred manner at most 99.97 % of compounds lighter than ethylene which are contained in the mixture of products subjected to step b).

35

20

12

according to known modes and makes it possible in general to exploit the heat of the chlorination reaction.

The unconverted products (methane, carbon monoxide, nitrogen, oxygen and hydrogen) are then advantageously subjected to an easier separation than
5 what would have been necessary to separate pure ethylene starting with the initial mixture.

The DCE leaving the chlorination containing chlorine is advantageously subjected to an alkaline washing. This alkaline washing step advantageously uses the alkaline solution resulting from the process according to the invention.

10 The oxychlorination reaction is advantageously performed in the presence of a catalyst comprising active elements including copper deposited on an inert support. The inert support is advantageously chosen from alumina, silica gels, mixed oxides, clays and other supports of natural origin. Alumina constitutes a preferred inert support.

15 Catalysts comprising active elements which are advantageously at least two in number, one of which is copper, are preferred. Among the active elements other than copper, there may be mentioned alkali metals, alkaline-earth metals, rare-earth metals and metals of the group consisting of ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium, platinum and gold. The catalysts
20 containing the following active elements are particularly advantageous : copper/magnesium/potassium, copper/magnesium/sodium; copper/magnesium/lithium, copper/magnesium/caesium, copper/magnesium/sodium/lithium, copper/magnesium/potassium/lithium and copper/magnesium/caesium/lithium, copper/magnesium/sodium/potassium,
25 copper/magnesium/sodium/caesium and copper/magnesium/potassium/caesium. The catalysts described in patent applications EP-A 255 156, EP-A 494 474, EP-A-657 212 and EP-A 657 213, incorporated by reference, are most particularly preferred.

30 The copper content, calculated in metal form, is advantageously between 30 and 90 g/kg, preferably between 40 and 80 g/kg and in a particularly preferred manner between 50 and 70 g/kg of catalyst.

The magnesium content, calculated in metal form, is advantageously between 10 and 30 g/kg, preferably between 12 and 25 g/kg and in a particularly preferred manner between 15 and 20 g/kg of catalyst.

The alkali metal content, calculated in metal form, is advantageously between 0.1 and 30 g/kg, preferably between 0.5 and 20 g/kg and in a particularly preferred manner between 1 and 15 g/kg of catalyst.

- The Cu:Mg:alkali metal(s) atomic ratios are advantageously
- 5 1:0.1-2:0.05-2, preferably 1:0.2-1.5:0.1-1.5 and in a particularly preferred manner 1:0.5-1:0.15-1.

- Catalysts having a specific surface area, measured according to the B.E.T. method with nitrogen, advantageously between 25 m²/g and 300 m²/g, preferably between 50 and 200 m²/g and in a particularly preferred manner between 75 and
- 10 175 m²/g, are particularly advantageous.

- The catalyst may be used in a fixed bed or in a fluidized bed. This second option is preferred. The oxychlorination process is exploited under the range of the conditions usually recommended for this reaction. The temperature is advantageously between 150 and 300°C, preferably between 200 and 275°C and
- 15 most preferably from 215 to 255°C. The pressure is advantageously greater than atmospheric pressure. Values of between 2 and 10 absolute bar gave good results. The range between 4 and 7 absolute bar is preferred. This pressure may be usefully modulated in order to obtain an optimum residence time in the reactor and to maintain a constant rate of passage for various speeds of operation.
- 20 The usual residence times range from 1 to 60 seconds and preferably from 10 to 40 seconds.

The source of oxygen for this oxychlorination may be air, pure oxygen or a mixture thereof, preferably pure oxygen. The latter solution, which allows easy recycling of the unconverted reagents, is preferred.

- 25 The reagents may be introduced into the bed by any known device. It is generally advantageous to introduce the oxygen separately from the other reagents for safety reasons. These also require maintaining the gaseous mixture leaving the reactor or recycled thereto outside the limits of inflammability at the pressures and temperatures considered. It is preferable to maintain a so-called
- 30 rich mixture, that is containing too little oxygen relative to the fuel to ignite. In this regard, the abundant presence (> 2 %, preferably > 5 % vol) of hydrogen would constitute a disadvantage given the wide range of inflammability of this compound.

- The hydrogen chloride/oxygen ratio used is advantageously between 2 and
- 35 4 mol/mol. The ethylene/hydrogen chloride ratio is advantageously between 0.4 and 0.6 mol/mol.

The chlorinated products obtained contain mainly DCE and small quantities of by-products such as 1,1,2-trichloroethane. The separation of the DCE obtained from the stream of products derived from the oxychlorination reactor is carried out according to known modes. The heat of the
5 oxychlorination reaction is generally recovered in vapour form which can be used for the separations or for any other purpose.

The unconverted products such as methane and ethane are then subjected to an easier separation than that which would have been necessary to separate pure ethylene starting from the initial mixture.

10 The crude gases from the oxychlorination advantageously undergo an alkaline washing aimed at destroying the unconverted HCl. This alkaline washing step, advantageously using the alkaline solution resulting from the process according to the invention, may be carried out in one or two steps. A device is preferred in which the first washing step occurs in an acidic medium,
15 with a second washer supplied with slightly alkaline solution in order to destroy the last traces of HCl. In this application, it is not desired to completely destroy the CO₂ which is not problematic. The conveying of partially exhausted alkali from the second step to the first is particularly preferred in order to fully exploit the capacity for fixing HCl.

20 The DCE obtained is then separated from the streams of products derived from the chlorination and oxychlorination reactors and conveyed to the pyrolysis oven so as to be advantageously converted to VC therein.

The invention therefore also relates to a process for the manufacture of VC. To this effect, the invention relates to a process for the manufacture of VC,
25 characterized in that the DCE obtained by the process according to the invention is subjected to pyrolysis.

The conditions under which the pyrolysis may be carried out are known to persons skilled in the art. This pyrolysis is advantageously obtained by a reaction in the gaseous phase in a tubular oven. The usual pyrolysis
30 temperatures are between 400 and 600°C with a preference for the range between 480°C and 540°C. The residence time is advantageously between 1 and 60 s with a preference for the range from 5 to 25 s. The rate of conversion of the DCE is advantageously limited to 45 to 75 % in order to limit the formation of by-products and the fouling of the tubes of the oven. The following steps make
35 it possible, using any known device, to collect the purified VC and the hydrogen chloride to be upgraded preferably to the oxychlorination. Following

23

purification, the unconverted DCE is advantageously conveyed to the pyrolysis oven.

In addition, the invention also relates to a process for the manufacture of PVC. To this effect, the invention relates to a process for the manufacture of
5 PVC by polymerization of the VC obtained by the process according to the invention.

The process for the manufacture of PVC may be a mass, solution or aqueous dispersion polymerization process, preferably it is an aqueous dispersion polymerization process.

10 The expression aqueous dispersion polymerization is understood to mean free radical polymerization in aqueous suspension as well as free radical polymerization in aqueous emulsion and polymerization in aqueous microsuspension.

The expression free radical polymerization in aqueous suspension is
15 understood to mean any free radical polymerization process performed in aqueous medium in the presence of dispersing agents and oil-soluble free radical initiators.

The expression free radical polymerization in aqueous emulsion is understood to mean any free radical polymerization process performed in
20 aqueous medium in the presence of emulsifying agents and water-soluble free radical initiators.

The expression aqueous microsuspension polymerization, also called polymerization in homogenized aqueous dispersion, is understood to mean any free radical polymerization process in which oil-soluble initiators are used
25 and an emulsion of droplets of monomers is prepared by virtue of a powerful mechanical stirring and the presence of emulsifying agents.

The alkaline solution generated during the alkaline washing step of the process for the manufacture of DCE according to the invention may be advantageously used to neutralize any acidic effluent from the installation for
30 producing DCE, VC and PVC.

Thus, the subject of the invention is also the use of the alkaline solution obtained during the alkaline washing step of the process for the manufacture of DCE according to the invention in order to neutralize any acidic effluent from the processes for the manufacture of DCE, VC and PVC according to the
35 invention.

As acidic effluents which may be treated by means of the said alkaline solutions, there may be mentioned the crude gases leaving the chlorination or the oxychlorination and mainly containing DCE, HCl, for example not converted during oxychlorination and preferably anhydrous, chlorine, but also the
5 incineration residues.

One advantage of the process is that it solves the problem of removing the sulphides normally present in the effluent from cracking.

Another advantage of the process according to the invention is that it makes it possible to have an alkaline effluent composed of carbonate and
10 sulphate which may be used with no disadvantage in the manufacture of DCE and VCM.

Finally, one last advantage of the process according to the invention is that it makes it possible to have, on the same industrial site, a completely integrated process from the hydrocarbon source to the polymer obtained starting with the
15 monomer manufactured.

CLAIMS

1 – Process for the manufacture of 1,2-dichloroethane starting with a hydrocarbon source according to which :

- 5 a) the hydrocarbon source is subjected to a first cracking step, namely a pyrolysis step carried out in a cracking oven, thus producing a mixture of cracking products;
- 10 b) the said mixture of cracking products is subjected to a succession of treatment steps which make it possible to obtain a mixture of products containing ethylene and other constituents, among which an aqueous quenching step, an alkaline washing step aimed at removing at least most of the carbon dioxide generating an alkaline solution and an oxidation step aimed at removing the hydrogen sulphide contained in the mixture of cracking products;
- c) the mixture of products containing ethylene derived from step b) is separated into at least one fraction containing ethylene and into a heavy fraction;
- 15 d) the fraction(s) containing the ethylene is (are) conveyed to a chlorination reactor and/or an oxychlorination reactor, in which reactors most of the ethylene present is converted to 1,2-dichloroethane;
- e) the 1,2-dichloroethane obtained is separated from the streams of products derived from the chlorination and oxychlorination reactors.

20 2 - Process according to Claim 1, characterized in that the hydrocarbon source is chosen from the group consisting of naphtha, gas oil, natural gas liquid, ethane, propane, butane, isobutane and mixtures thereof.

25 3 - Process for the manufacture of 1,2-dichloroethane according to either of Claims 1 and 2, characterized in that the hydrocarbon source is chosen from the group consisting of ethane, propane, butane and propane/butane mixtures.

4 - Process according to any one of Claims 1 to 3, characterized in that the oxidation step aimed at removing hydrogen sulphide consists in destroying the hydrogen sulphide via the introduction of an oxidizing agent in the aqueous quenching step.

5 - Process according to any one of Claims 1 to 3, characterized in that the oxidation step aimed at removing hydrogen sulphide consists in destroying hydrogen sulphide via the introduction of an oxidizing agent in the alkaline washing step.

5 6 - Process according to any one of Claims 1 to 3, characterized in that the oxidation step aimed at removing hydrogen sulphide consists in destroying hydrogen sulphide via the introduction of an oxidizing agent into the alkaline solution derived from the alkaline washing step.

10 7 - Process according to any one of Claims 4 to 6, characterized in that the oxidizing agent is hydrogen peroxide.

8 - Process according to Claim 7, characterized in that the oxidizing agent is introduced in the form of an aqueous solution.

15 9 - Process according to any one of Claims 1 to 8, characterized in that the mixture of products containing ethylene and other constituents derived from step b) comprises hydrogen, methane, compounds comprising from 2 to 7 carbon atoms, carbon monoxide, nitrogen and oxygen.

20 10 - Process according to any one of Claims 1 to 9, characterized in that the separation of the mixture of products containing ethylene and other constituents in step c) leads to the formation of a fraction enriched with the compounds lighter than ethylene containing part of the ethylene (fraction A), a fraction enriched with ethylene (fraction B) and a heavy fraction (fraction C).

11 - Process according to Claim 10, characterized in that fraction B contains from 40 % to 99.5 % by volume of ethylene relative to the total volume of fraction B.

25 12 - Process according to either of Claims 10 and 11, characterized in that fraction A contains a content by volume of ethylene such that it represents from 10 % to 90 % of the content by volume of ethylene of fraction B.

30 13 - Process for the manufacture of vinyl chloride, characterized in that the 1,2-dichloroethane obtained by the process according to any one of Claims 1 to 12 is subjected to pyrolysis.

- 21 -

14 - Process for the manufacture of polyvinyl chloride by polymerization of the vinyl chloride obtained by the process according to Claim 13.

- 5 15 - Use of the alkaline solution obtained during the alkaline washing step of the process for the manufacture of 1,2-dichloroethane according to any one of Claims 1 to 12 for neutralizing any acidic effluent from the processes for the manufacture of 1,2-dichloroethane, vinyl chloride and polyvinyl chloride according to any one of Claims 1 to 14.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/057046

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07C17/02 C07C17/156 C07C19/045 C07C17/25 C07C21/06 C08F14/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C C10L C02F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 00/26164 A (SOLVAY ; STREBELLE, MICHEL; PETITJEAN, ANDRE) 11 May 2000 (2000-05-11) page 1, paragraph 2 page 1, line 20 - page 2, line 14 page 3, line 31 - page 4, line 3 ----- -/-	1-12
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "8" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 21 March 2006		Date of mailing of the international search report 04/04/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kardinal, S

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2005/057046

G(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	HEINZ ZIMMERMANN ET AL.: "Ethylene" ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY - JOHN WILEY & SONS, INC, [Online] 15 June 2000 (2000-06-15), XP002356911 Retrieved from the Internet: URL: http://www.mrw.interscience.wiley.com/ueic/articles/a10_045/sect9-fs.html DOI: 10.1002/14356007.a10_045> [retrieved on 2005-11-28] * 5.3 "Recovery Section", last two paragraphs* * 5.3.2 "Cracked Gas Processing", 5.3.2.1 "Acid-Gas Removal" *	1-12
X	MANFRED ROSSBERG ET AL.: "Chlorinated Hydrocarbons - 3. Chloroethylenes" ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY - JOHN WILEY & SONS, [Online] 15 June 2000 (2000-06-15), XP002356912 Retrieved from the Internet: URL: http://www.mrw.interscience.wiley.com/ueic/articles/a06_233/sect3.html DOI: 10.1002/14356007.a06_233> [retrieved on 2005-11-28] * 3.1.2. "Chemical Properties", alinéa 6 * * 3.1.3.2. "Vinyl Chloride from 1,2-Dichloroethane" *	13,14
X	WO 96/35653 A (PPG INDUSTRIES, INC) 14 November 1996 (1996-11-14) page 6, line 15 - line 18; example 1	13,15
A	MANFRED ROSSBERG ET AL.: "Chlorinated Hydrocarbons - 2. Chloroethanes" ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY - JOHN WILEY & SONS, [Online] 15 June 2000 (2000-06-15), XP002356913 Retrieved from the Internet: URL: http://www.mrw.interscience.wiley.com/ueic/articles/a06_233/sect2.html DOI: 10.1002/14356007.a06_233> [retrieved on 2005-11-28] * 2.3 "1,2-Dichloroethane" : 2.3.3. "Production" *	1
A	US 5 891 346 A (HUNTLEY ET AL) 6 April 1999 (1999-04-06) column 1, line 14 - line 21 claims	1,6,7
A	US 4 417 986 A (CONNAUGHT ET AL) 29 November 1983 (1983-11-29) column 1, line 8 - line 12 column 2, line 46 - line 52 column 3	1,6,7

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

page 2 of 2

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2005/057046

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0026164	A	11-05-2000	AU BE 1155400 A 1013616 A3	22-05-2000 07-05-2002
WO 9635653	A	14-11-1996	NONE	
US 5891346	A	06-04-1999	GB 2312672 A	05-11-1997
US 4417986	A	29-11-1983	NONE	

PROCESO DE ELABORACIÓN DE 1,2-DICLOROETANO

La presente invención se relaciona con un proceso de elaboración de 1,2-dicloroetano (DCE), con un proceso de elaboración de cloruro de vinilo (VC) y con un proceso de elaboración de poli(cloruro de vinilo) (PVC).

En la actualidad, se emplea etileno con un grado de pureza superior al 99,8 % en la elaboración de DCE. Dicho etileno de tan alta pureza se obtiene a partir del craqueo de diversos productos derivados del petróleo seguido de numerosas etapas de separación complejas y costosas de manera de aislar el etileno de los demás productos del craqueo y de obtener un producto de pureza tan elevada.

Teniendo en cuenta el elevado costo implicado en la obtención de etileno de pureza tan elevada, se desarrollaron diversos procesos de elaboración de DCE que requieren etileno de un grado de pureza menor que 99,8%. Dichos procesos presentan la ventaja de disminuir los costos ya que simplifican el tren de separaciones de los productos provenientes del craqueo y eliminan así separaciones complejas y sin interés para la elaboración de DCE.

Los productos que salen de la primera etapa de craqueo, a saber, la etapa de pirólisis realizada en un horno de craqueo, se someten típicamente a una serie de etapas sucesivas de tratamiento tales como un temple acuoso para condensar el agua contenida en los productos así como un lavado alcalino con el fin de eliminar el sulfuro de hidrógeno (H_2S) y el dióxido de carbono (CO_2) contenidos en los productos. El primero de ellos es un contaminante tóxico en tanto que el segundo presenta problemas de formación de sólidos en

las zonas frías de elevada presión empleadas para las separaciones subsecuentes de los productos del craqueo.

La presencia de azufre puede deberse a una contaminación de la fuente hidrocarbonada a someter al proceso de craqueo o al uso de aditivos que contengan azufre en la alimentación del horno de craqueo.

Se desea eliminar el H_2S que, además de su toxicidad, puede llegar a contaminar los catalizadores empleados en las etapas de cloración o de oxiclación del etileno en DCE si fue arrastrado con el etileno. La actividad de dichos catalizadores, generalmente a base de cloruros de hierro y de cobre respectivamente, se ve afectada por la formación de los sulfuros o sulfatos correspondientes.

El método clásico empleado en los procesos de craqueo consiste en un lavado alcalino con una base fuerte tal como hidróxido de sodio ($NaOH$) necesario para fijar los ácidos débiles como H_2S y CO_2 .

Por otro lado, la producción de DCE también consume soluciones básicas para neutralizar los efluentes ácidos. Un caso bien conocido es el lavado de los gases no tratados que salen de la oxiclación. Se desea fijar el cloruro de hidrógeno (HCl) no convertido para evitar problemas de corrosión en el equipo. Resulta de interés el uso de una lanzadera de álcali que alimente todo dispositivo de contacto con gas-líquido (columna de rociado, eyector seguido de una sección de separación gas-líquido).

En el contexto de un acoplamiento de un proceso de craqueo y de una unidad VCM, se desea aprovechar la solución resultante del lavado alcalino de los hidrocarburos para neutralizar el HCl no convertido durante la oxiclación.

A tal fin, es necesario eliminar el H_2S contenido en los productos del craqueo o en dicha solución alcalina.

La invención tiene pues por objeto desarrollar un proceso de elaboración de DCE a partir de una fuente hidrocarbonada según el cual:

a) se somete la fuente hidrocarbonada a una primera etapa de craqueo, a saber, una etapa de pirólisis realizada en un horno de craqueo, para producir así una mezcla de productos de craqueo;

b) se somete dicha mezcla de productos de craqueo a una serie de etapas sucesivas de tratamiento, que permiten obtener una mezcla de productos que contiene etileno y otros constituyentes, entre las cuales existe una etapa de temple acuoso, una etapa de lavado alcalino para eliminar al menos la mayor parte del dióxido de carbono generando una solución alcalina y una etapa de oxidación para eliminar el sulfuro de hidrógeno contenido en la mezcla de productos de craqueo;

c) se separa la mezcla de productos resultante de la etapa b) que contiene etileno en al menos una fracción que contiene etileno y en una fracción pesada;

d) se envía la o las fracciones que contienen etileno a un reactor de cloración y/o a un reactor de oxiclорación, reactores en los cuales la mayor parte del etileno presente es convertido en 1,2-dicloroetano;

e) se separa el 1,2-dicloroetano obtenido de los flujos de productos resultantes de los reactores de cloración y de oxiclорación.

Por sulfuro de hidrógeno se hace referencia al sulfuro de hidrógeno mismo pero también a otros sulfuros que puedan encontrarse en el medio como trazas, como, por ejemplo, CS_2 y COS .

39

La fuente hidrocarbonada considerada puede ser cualquier fuente hidrocarbonada conocida. Preferentemente, la fuente hidrocarbonada sometida al proceso de craqueo (etapa a)) se selecciona del grupo formado por nafta, gasoil, gas natural licuado, etano, propano, butano, isobutano y mezclas de los mismos. Más preferentemente, la fuente hidrocarbonada se selecciona del grupo formado por etano, propano, butano y mezclas de propano/butano. Más preferentemente aún, la fuente hidrocarbonada se selecciona del grupo formado por etano, propano y mezclas de propano/butano. Se obtuvieron buenos resultados empleando una fuente hidrocarbonada seleccionada del grupo constituido por propano y mezclas de propano/butano. Dichas mezclas de propano/butano pueden existir tal como están o formarse mezclando propano y butano.

Por etano, propano, butano y mezcla propano/butano, se hace referencia, a los fines de la presente invención, a los productos disponibles comercialmente, a saber, constituidos esencialmente por el producto puro (etano, propano, butano o mezcla de propano/butano) y opcionalmente por otros hidrocarburos saturados o insaturados, mas livianos o más pesados que el propio producto puro.

Por primera etapa de craqueo a saber, una etapa de pirólisis realizada en un horno de craqueo (etapa a)), se hace referencia a una transformación por acción de calor de la fuente hidrocarbonada en presencia o no de otros compuestos como agua, oxígeno, derivados de azufre y/o un catalizador para dar lugar a la formación de una mezcla de productos de craqueo.

Ventajosamente, dicha mezcla de productos de craqueo comprende hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno,

sulfuro de hidrógeno, compuestos orgánicos que contienen al menos 1 átomo de carbono y agua.

Dicha primera etapa de craqueo es seguida convenientemente por la etapa b) que comprende una serie de etapas sucesivas de tratamiento, entre ellas etapas de recuperación térmica del calor de los gases craqueados, eventualmente de temple orgánico (incluyendo eventualmente procesos de recuperación de calor mediante una red de intercambiadores intermedios con fluidos), de temple acuoso, de compresión y de secado de los gases, de lavado alcalino para eliminar al menos la mayor parte del dióxido de carbono generando una solución alcalina, eventualmente de hidrogenación de los derivados no deseados, tales como, por ejemplo, acetileno, eventualmente de eliminación de una parte del hidrógeno y o del metano y de oxidación para eliminar el H_2S . Resulta ventajoso que la etapa de temple acuoso preceda la etapa de lavado alcalino.

Según una primera variante del proceso acorde con la invención, la etapa de oxidación para eliminar el H_2S consiste ventajosamente en la destrucción del H_2S mediante la introducción de un oxidante en la etapa de temple acuoso. Las etapas de temple acuoso y de lavado alcalino pueden ser dos etapas distintas o pueden constituir una sola. Preferentemente, se trata de dos etapas distintas. Más preferentemente aún, la etapa de temple acuoso precede a la etapa de lavado alcalino.

Puede emplearse cualquier agente oxidante. Pueden nombrarse particularmente peróxido de hidrógeno, hipoclorito de sodio y óxidos de cloro. Se prefieren, sin embargo, el peróxido de hidrógeno y el hipoclorito de sodio, más preferentemente aún, el peróxido de hidrógeno.

Según esta primer variante, al emplear hipoclorito de sodio como oxidante, se lo utiliza en una relación ponderal de hipoclorito de sodio:sulfuro de hidrógeno que varía entre 5:1 y 15:1. Preferentemente, se lo utiliza en una relación ponderal hipoclorito de sodio:sulfuro de hidrógeno que varía entre 8:1 y 9:1.

Según esta primer variante, cuando el peróxido de hidrógeno se usa como oxidante, se lo utiliza ventajosamente en una relación ponderal peróxido de hidrógeno:sulfuro de hidrógeno que varía entre 1:1 y 3:1. Preferentemente, se lo emplea en una relación ponderal peróxido de hidrógeno:sulfuro de hidrógeno de 1:1.

El oxidante puede introducirse bajo cualquier forma. Preferentemente, se lo introduce en estado de solución acuosa.

Según esta primer variante, cuando se usa hipoclorito de sodio como oxidante en solución acuosa, la concentración de dicha solución en hipoclorito de sodio se encuentra ventajosamente comprendida entre 10 y 15 % en peso. Preferentemente, la misma es del orden de 12,5 % en peso.

Según esta primer variante, cuando se usa peróxido de hidrógeno como oxidante en solución acuosa, la concentración de dicha solución en peróxido de hidrógeno se encuentra ventajosamente comprendida entre 35 y 70 % en peso. Preferentemente, la misma es del orden de 50 % en peso.

Según esta primer variante, al emplear peróxido de hidrógeno como oxidante, el efluente acuoso resultante de la etapa de oxidación se somete preferentemente a una etapa de floculación y decantación para eliminar el azufre insoluble y sus formas coloidales, antes de ser descartado.

Según una segunda variante del proceso acorde con la invención, la etapa de oxidación para eliminar el H_2S consiste ventajosamente en la destrucción de H_2S mediante la introducción de un oxidante en la etapa de lavado alcalino, preferentemente en la columna de lavado. Convenientemente, la etapa de lavado alcalino tiene lugar luego de la etapa de temple acuoso.

Puede emplearse cualquier oxidante. Se pueden mencionar particularmente peróxido de hidrógeno, hipoclorito de sodio y óxidos de cloro. Se prefieren, sin embargo, el peróxido de hidrógeno y el hipoclorito de sodio, más preferentemente aún, el peróxido de hidrógeno.

Según esta segunda variante, al emplear hipoclorito de sodio como oxidante, se lo utiliza ventajosamente en una relación molar hipoclorito de sodio:iones sulfuro de 4:1.

Según esta segunda variante, cuando se usa peróxido de hidrógeno como oxidante, se lo utiliza convenientemente en una relación molar peróxido de hidrógeno:iones sulfuro de 4:1.

El oxidante puede introducirse bajo cualquier forma. Preferentemente, se lo introduce en solución acuosa.

Según esta segunda variante, al emplear hipoclorito de sodio como oxidante en solución acuosa, la concentración de hipoclorito de sodio en dicha solución se encuentra ventajosamente comprendida entre 10 y 15 % en peso. Preferentemente, la misma es del orden de 12,5 % en peso.

Según esta segunda variante, cuando se usa peróxido de hidrógeno como oxidante en solución acuosa, la concentración en peróxido de hidrógeno de dicha solución se encuentra ventajosamente comprendida entre 35 y 70 % en peso. Preferentemente, la misma es del orden de 50 % en peso.

El oxidante puede introducirse por separado o mezclado con NaOH. Preferentemente, se introduce como una mezcla con NaOH.

Esta variante presenta la ventaja de limitar el número de operaciones y, en el caso en que el oxidante sea peróxido de hidrógeno, permite evitar la formación de coloides de azufre que pueden llegar a coagular y generar obstrucciones, ya que en este caso se forman sulfatos.

Según una tercer variante del proceso acorde con la invención, la etapa de oxidación para eliminar el H-S consiste ventajosamente en la destrucción de H_2S mediante la introducción de un oxidante en la solución alcalina resultante de la etapa de lavado alcalino, preferentemente ubicada en un reservorio amortiguador intermediario. Convenientemente, la etapa de lavado alcalino se lleva a cabo luego de la etapa de temple acuoso.

Puede emplearse cualquier oxidante. Se pueden mencionar particularmente peróxido de hidrógeno, hipoclorito de sodio y óxidos de cloro. Se prefieren, sin embargo, el peróxido de hidrógeno y el hipoclorito de sodio, mas preferentemente aún, el peróxido de hidrógeno.

Según esta tercer variante, al emplear hipoclorito de sodio como oxidante, se lo utiliza ventajosamente en una relación molar hipoclorito de sodio:iones sulfuro de 4:1.

Según esta tercer variante cuando se usa peróxido de hidrógeno como oxidante, se lo emplea convenientemente en una relación molar peróxido de hidrógeno:iones sulfuro de 4:1.

El oxidante puede introducirse bajo cualquier forma. Preferentemente, se lo agrega en solución acuosa.

Según esta tercer variante, al emplear hipoclorito de sodio como oxidante en solución acuosa, la concentración de hipoclorito de sodio en dicha solución se encuentra ventajosamente comprendida entre 10 y 15 % en peso. Preferentemente, la misma es del orden de 12.5 % en peso.

Según esta tercer variante, cuando se usa peróxido de hidrógeno como oxidante en solución acuosa, la concentración de peróxido de hidrógeno en dicha solución se encuentra ventajosamente comprendida entre 35 y 70 % en peso. Preferentemente, la misma es del orden de 50 % en peso.

Esta variante presente la ventaja de limitar el número de operaciones y, en el caso en que el oxidante sea peróxido de hidrógeno, permite evitar la formación de coloides de azufre que pueden llegar a coagular y generar obstrucciones, ya que en este caso se forman sulfatos.

Esta variante presenta además la ventaja de reducir los posibles efectos no deseados de reacciones secundarias del oxidante en el medio que contiene los productos de craqueo, esencialmente constituidos por combustibles o productos reactivos tales como hidrógeno, alcanos, alquenos, acetileno.

Según las tres variantes del proceso acorde con la invención, la mezcla de productos sometida a la etapa de oxidación se somete además convenientemente a otras etapas de tratamiento luego de la primera etapa de craqueo. Ventajosamente, esto resulta en todos los casos en una solución alcalina.

Se prefieren la segunda y tercer variante del proceso acorde con la invención, más preferentemente aún la tercer variante.

Ventajosamente, la mezcla de productos que contiene etileno y otros constituyentes obtenida en la etapa b) comprende hidrógeno, metano,

compuestos que comprenden de 2 a 7 átomos de carbono, monóxido de carbono, nitrógeno y oxígeno. Preferentemente, el hidrógeno, metano y los compuestos que comprenden de 2 a 7 átomos de carbono distintos de acetileno se encuentran presentes en una relación de al menos 200 ppm en volumen respecto al volumen total de dicha mezcla de productos. El monóxido de carbono, nitrógeno, oxígeno y acetileno pueden estar presentes en una relación menor que 200 ppm en volumen o en una relación de al menos 200 ppm en volumen respecto al volumen total de dicha mezcla de productos. Los compuestos que contienen más de 7 átomos de carbono, el dióxido de carbono, el sulfuro de hidrógeno y otros compuestos azufrados así como agua pueden también encontrarse en la mezcla de productos mencionada precedentemente en una relación menor que 200 ppm en volumen respecto al volumen total de dicha mezcla de productos.

Después de la etapa b) definida precedentemente, la mezcla de productos que contiene etileno y otros constituyentes se somete a la etapa c) que comprende ventajosamente un máximo de cuatro, preferentemente un máximo de tres etapas de separación para obtener la o las fracciones que contienen etileno.

La separación de la mezcla de productos que contiene etileno y otros constituyentes durante la etapa c) conduce a la formación de al menos una fracción que contiene etileno, preferentemente de dos fracciones que contienen etileno, más preferentemente aún de una fracción que contiene etileno que se encuentra enriquecida en los compuestos más livianos que etileno denominada más adelante como fracción A y de una segunda fracción ventajosamente

enriquecida en etileno que contiene etileno denominada fracción B más adelante y de una fracción pesada (fracción C).

Segun el proceso acorde con la invención, la fracción A es enviada ventajosamente al reactor de cloración y convenientemente la fracción B lo es a su vez al reactor de oxiclорación, preferentemente luego de una parada con recuperación de energía.

De acuerdo al proceso de la invención, las cantidades que se definirán más adelante para caracterizar la fracción B y la fracción A corresponden a los valores previos a su entrada a los reactores de oxiclорación y de cloración respectivamente.

La fracción B se caracteriza ventajosamente por un contenido de hidrógeno menor o igual a 2 %, preferentemente menor o igual a 0,5 % y, más preferentemente aún, menor o igual a 0,1 % en volumen respecto al volumen total de la fracción B.

La fracción B presenta un contenido de compuestos con al menos 3 átomos de carbono convenientemente menor o igual a 0.01 %, preferentemente menor o igual a 0,005 % y, más preferentemente aún, menor o igual a 0.001 % en volumen respecto al volumen total de la fracción B.

Ventajosamente, la fracción B contiene entre 40 % y 99.5 % en volumen de etileno respecto al volumen total de la fracción B. Dicha fracción B comprende convenientemente al menos 40 %, preferentemente al menos 50 % y, más preferentemente aún, al menos 60 % en volumen de etileno respecto al volumen total de la fracción B. A su vez, la fracción B contiene ventajosamente a lo sumo 99.5 %, preferentemente a lo sumo 99.2 % y, más preferentemente

aun, a lo sumo 99 % en volumen de etileno respecto al volumen total de la fracción B.

En el caso preferido en que la fuente hidrocarbonada sea etano, la fracción B comprende ventajosamente al menos 60 %, preferentemente al menos 70 % y, más preferentemente aún, al menos 75 % en volumen de etileno respecto al volumen total de la fracción B. Convenientemente, la fracción B contiene a lo sumo 99,5 %, preferentemente a lo sumo 99,2 % y, más preferentemente aún, a lo sumo 99 % en volumen de etileno respecto al volumen total de la fracción B.

En el caso preferido en que la fuente hidrocarbonada sea una mezcla propano/butano, la fracción B comprende ventajosamente al menos 40 %, preferentemente al menos 50 % y, más preferentemente aún, al menos 60 % en volumen de etileno respecto al volumen total de la fracción B. La fracción B contiene convenientemente a lo sumo 99,5 %, preferentemente a lo sumo 99,2 % y, más preferentemente aún, a lo sumo 99 % en volumen de etileno respecto al volumen total de la fracción B.

La fracción B se caracteriza además por un contenido de acetileno ventajosamente menor o igual a 0,01 %, preferentemente menor o igual a 0,005 % y, más preferentemente aún, menor o igual a 0,001 % en volumen respecto al volumen total de la fracción B.

La fracción A se encuentra ventajosamente enriquecida en los compuestos más livianos que etileno. Dichos compuestos son generalmente metano, nitrógeno, oxígeno, hidrógeno y monóxido de carbono. Ventajosamente, la fracción A contiene al menos 70 %, preferentemente al menos 80 % y, más preferentemente aún, al menos 85 % de compuestos más

livianos que etileno contenidos en la mezcla de productos sometidos a la etapa b). La fracción A comprende convenientemente a lo sumo 99,99 %, preferentemente a lo sumo 99,97 % y, más preferentemente aún, a lo sumo 99,95 % de compuestos más livianos que etileno contenidos en la mezcla de productos sometidos a la etapa b).

En el caso preferido en que la fuente hidrocarbonada sea etano, la fracción A contiene al menos 90 %, preferentemente al menos 95 % y, más preferentemente aún, al menos 98 % de compuestos más livianos que etileno contenidos en la mezcla de productos sometidos a la etapa b). Ventajosamente dicha fracción A comprende a lo sumo 99,99 %, preferentemente a lo sumo 99,98 % y, más preferentemente aún, a lo sumo 99,97 % de compuestos más livianos que etileno contenidos en la mezcla de productos sometidos a la etapa b).

En el caso preferido en que la fuente hidrocarbonada sea una mezcla propano/butano, la fracción A contiene al menos 70 %, preferentemente al menos 80 % y, más preferentemente aún, al menos 85 % de compuestos mas livianos que etileno contenidos en la mezcla de productos sometidos a la etapa b). Ventajosamente la fracción A comprende a lo sumo 99,99%, preferentemente a lo sumo 99,95 % y, más preferentemente aún, a lo sumo 99,9 % de compuestos más livianos que etileno contenidos en la mezcla de productos sometidos a la etapa b).

La fracción A se caracteriza por un contenido de compuestos con al menos 3 átomos de carbono ventajosamente menor o igual a 0,01 %, preferentemente menor o igual a 0,005 % y, más preferentemente aún, menor o igual a 0,001 % en volumen respecto al volumen total de la fracción A.

La fracción A presenta convenientemente un contenido de etileno en volumen tal que representa entre 10 % y 90 % del contenido de etileno en volumen de la fracción B. Ventajosamente, la fracción A se caracteriza por un contenido de etileno en volumen tal que resulta menor o igual a 90 %, preferentemente menor o igual a 85 % y, más preferentemente aún, menor o igual a 80% al contenido de etileno en volumen de la fracción B. La fracción A presenta ventajosamente un contenido de etileno en volumen tal que sea de al menos 10 %, preferentemente de al menos 15 % y, más preferentemente aún, de al menos 20 % del contenido de etileno en volumen de la fracción B.

En el caso preferido en que la fuente hidrocarbonada sea etano, la fracción A se caracteriza ventajosamente por un contenido de etileno en volumen tal que sea menor o igual a 90 %, preferentemente menor o igual a 85 % y, más preferentemente aún, menor o igual a 80% del contenido de etileno en volumen de la fracción B. La fracción A presenta convenientemente un contenido de etileno en volumen tal que sea de al menos 15 %, preferentemente de al menos 20 % y, más preferentemente aún, de al menos 22 % del contenido de etileno en volumen de la fracción B.

En el caso preferido en que la fuente hidrocarbonada sea una mezcla propano/butano, la fracción A presenta ventajosamente un contenido de etileno en volumen tal que sea menor o igual a 80 %, preferentemente menor o igual a 75 % y, más preferentemente aún, menor o igual a 70 % del contenido de etileno en volumen de la fracción B. Convenientemente, dicha fracción A comprende un contenido de etileno en volumen tal que sea de al menos 10 %, preferentemente de al menos 15 % y, más preferentemente aún, de al menos 20 % del contenido de etileno en volumen de la fracción B.

La fracción A se caracteriza además por un contenido de acetileno ventajosamente menor o igual a 0.01 % y, más preferentemente menor o igual a 0.005 % y, más preferentemente aún, menor o igual a 0.001 % en volumen respecto al volumen total de la fracción A.

Según un primer modo de realización del proceso acorde con la invención, considerando que el proceso de elaboración de DCE se encuentra ventajosamente en equilibrio (es decir, que el proceso de elaboración por cloración y oxiclорación de etileno y pirólisis de 1,2-dicloroetano (DCE) formado permite obtener la cantidad de HCl necesaria para el proceso), la fracción en peso inicial de etileno en cada una de las fracciones A y B se encuentra ventajosamente comprendida entre 45 y 55% de la cantidad total de etileno producida (fracción A + fracción B). Preferentemente, la fracción en peso inicial de etileno en la fracción A es del orden de 55 % y la fracción en peso inicial de etileno en la fracción B es del orden de 45 % de la cantidad total producida. Mas preferentemente aún, la fracción en peso inicial de etileno en la fracción A es del orden de 52,5 % y la fracción en peso inicial de etileno en la fracción B es del orden de 47,5 % de la cantidad total producida.

Según un segundo modo de realización del proceso acorde con la invención, teniendo en cuenta que el proceso de elaboración de DCE se encuentra ventajosamente en desequilibrio (es decir, por ejemplo, que una fuente externa de HCl permita asegurar parte del HCl necesario en la oxiclорación o que una fracción del DCE producido no sea sometido a pirólisis), la fracción en peso inicial de etileno en cada una de las fracciones A y B se encuentra ventajosamente comprendida entre 20 y 80 % de la cantidad total de etileno producida (fracción A + fracción B). Preferentemente, la fracción en

peso inicial de etileno en la fracción A se encuentra comprendida entre 25 y 75 % de la cantidad total de etileno producida (fracción A + fracción B).

De acuerdo a una primera variante del segundo modo de realización del proceso acorde con la invención, considerando que el proceso de elaboración de DCE se encuentra ventajosamente en desequilibrio por una fuente externa de HCl, la fracción inicial en moles de etileno en la fracción A se encuentra ventajosamente comprendida entre 45 y 55 %, preferentemente entre 50 y 54 % y, más preferentemente aún, del orden de 52,5 % de la diferencia entre la cantidad de moles totales de etileno en la mezcla de productos sometidos a la etapa b) y la cantidad de moles de HCl de la fuente externa.

Según una segunda variante del segundo modo de realización del proceso acorde con la invención, considerando que el proceso de elaboración de DCE se encuentra ventajosamente en desequilibrio por una producción en paralelo de DCE (una parte de DCE no es pues sometida a la pirólisis), la fracción inicial en moles de etileno en la fracción B se encuentra ventajosamente comprendida entre 45 y 55 %, preferentemente entre 46 y 50 % y, más preferentemente aún, del orden de 47,5 % de la diferencia entre la cantidad de moles totales de etileno en la mezcla de productos sometidos a la etapa b) y la cantidad de moles de DCE producida paralelamente.

Durante la etapa c), se separa preferentemente la mezcla de productos en al menos una fracción que contiene etileno y en una fracción pesada (fracción C). Ventajosamente, la fracción C contiene etano y compuestos que comprenden al menos 3 átomos de carbono. Convenientemente, ces dichos compuestos que comprenden al menos 3 átomos de carbono provienen de la mezcla de productos que contiene etileno y otros constituyentes resultantes de

2

fracción C y a continuación someter a la mezcla resultante a una segunda etapa de separación en la fracción A y la fracción B que son dos de etapas de destilación que se llevan a cabo en una columna de destilación provista de equipos auxiliares asociados, tales como al menos un evaporador y al menos un condensador.

Según dicha variante preferida del primer modo de separación, la fracción C sale ventajosamente por la parte inferior de la primer columna de destilación, la fracción A lo hace por la parte superior de la segunda columna de destilación y la fracción B por la parte inferior de dicha segunda columna de destilación.

La columna de destilación puede ser elegida entre las columnas de destilación de platos, las columnas de destilación con empaque para granel, las columnas de destilación con empaque estructurado y las columnas de destilación que combinan una o varias de las opciones mencionadas.

La reacción de cloración se realiza ventajosamente en una fase líquida (con preferencia, esencialmente en DCE) que contiene un catalizador disuelto tal como FeCl_3 u otro ácido de Lewis. Se puede combinar convenientemente dicho catalizador con co-catalizadores, tales como cloruros alcalinos. Una cupla que arrojó buenos resultados es el complejo formado por FeCl_3 y LiCl (tetracloroferrato de litio, tal como se describe en la Solicitud de Patente NL6901398).

Las cantidades de FeCl_3 que se emplean ventajosamente son del orden de 1 a 10 g de FeCl_3 por kg de base líquida. La relación molar entre FeCl_3 y LiCl es convenientemente del orden de 0.5 a 2

El proceso de cloración acorde con la invención se realiza ventajosamente a temperaturas comprendidas entre 30 y 150 °C. Se obtuvieron buenos resultados cualquiera sea la presión, tanto a una temperatura inferior a la temperatura de ebullición (cloración bajo refrigeración) como a la temperatura de ebullición misma (cloración a ebullición).

Cuando el proceso de cloración acorde con la invención es un proceso de cloración bajo refrigeración arroja buenos resultados el trabajar a una temperatura ventajosamente superior o igual a 50 °C y preferentemente superior o igual a 60 °C pero convenientemente menor o igual a 80 °C y preferentemente menor o igual a 70 °C; con una presión en la fase gaseosa ventajosamente superior o igual a 1,5 y preferentemente superior o igual a 2 bar absoluto pero ventajosamente menor o igual a 20, preferentemente menor o igual a 10 y, más preferentemente aún, menor o igual a 6 bar absoluto.

Se prefiere particularmente un proceso de cloración a ebullición que permita, llegado el caso, recuperar ventajosamente el calor de reacción. En ese caso, la reacción se realiza convenientemente a una temperatura superior o igual a 60 °C, preferentemente superior o igual a 90 °C y, más preferentemente aún, superior o igual a 95 °C pero ventajosamente menor o igual a 150 °C y preferentemente menor o igual a 135 °C; a una presión en la fase gaseosa ventajosamente superior o igual a 0,2, preferentemente superior o igual a 0,5, mas preferentemente superior o igual a 1,2 y, más preferentemente aún, superior o igual a 1,5 bar absoluto pero ventajosamente menor o igual a 10 y preferentemente menor o igual a 6 bar absoluto.

El proceso de cloración puede asimismo consistir en un proceso mixto de cloración a ebullición refrigerado por lanzadera (*navette*). Un proceso mixto

5

de cloración a ebullición refrigerado por lanzadera se refiere a un proceso en el cual se refrigera el medio de reacción, por ejemplo, mediante un intercambiador sumergido en el medio de reacción o por una lanzadera circulante en un intercambiador, con una producción en fase gaseosa de al menos la cantidad de DCE que se formó. Ventajosamente, la temperatura y la presión de reacción se ajustan para obtener el DCE producido en fase gaseosa y recuperar las calorías remanentes del medio de reacción mediante una superficie de intercambio.

Además, el proceso de cloración se lleva a cabo convenientemente en un medio líquido orgánico clorado. Preferentemente dicho medio líquido orgánico clorado, también llamado base líquida, consiste esencialmente en DCE.

La fracción A que contiene etileno así como cloro (puro o diluido) pueden introducirse, mediante cualquier dispositivo conocido, en el medio de reacción en conjunto o por separado. Se puede aprovechar una introducción por separado de la fracción A para aumentar así su presión parcial y facilitar su disolución, que a menudo constituye una etapa limitante del proceso.

El cloro se agrega en cantidad suficiente para convertir lo esencial de etileno y sin requerir el agregado de un exceso de cloro no convertido durante el proceso. La relación cloro/etileno empleada está comprendida preferentemente entre 1,2 y 0,8 y, más preferentemente aún, entre 1,05 y 0,95 mol/mol.

Los productos clorados obtenidos contienen esencialmente DCE así como pequeñas cantidades de subproductos tales como 1,1,2-tricloroetano o pequeñas cantidades de productos de cloración del etano o del metano. La

separación del DCE obtenido del flujo de productos resultantes del reactor de cloración se lleva a cabo mediante los modos conocidos y permite en general aprovechar el calor de la reacción de cloración.

Los productos no convertidos (metano, monóxido de carbono, nitrógeno, oxígeno e hidrógeno) se someten ventajosamente a una separación más sencilla que aquella necesaria para separar etileno puro a partir de la mezcla inicial.

Al salir de la cloración, el DCE, que contiene cloro, se somete convenientemente a un lavado alcalino. Dicha etapa de lavado alcalino emplea ventajosamente la solución alcalina resultante del proceso acorde con la invención.

La reacción de oxiclорación se realiza convenientemente en presencia de un catalizador que comprende elementos activos, uno de ellos cobre, que se depositan sobre un soporte inerte. El soporte inerte se elige convenientemente entre alúmina, geles de sílice, óxidos mixtos, arcillas y otros soportes de origen natural. Se prefiere la alúmina como soporte inerte.

Se prefieren catalizadores que comprendan ventajosamente elementos activos, al menos 2, de los cuales uno es cobre. Entre los elementos activos distintos al cobre, se pueden mencionar los metales alcalinos, los metales alcalino-térreos, los metales de tierras raras y los metales del grupo formado por rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino y oro. Son de particular interés los catalizadores que contienen los siguientes elementos activos :
 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. Se prefieren los catalizadores descritos en las Solicitudes de Patente EP-A 255 156, EP-A 494 474, EP-A-657 212 y EP-A 657 213, incorporados a la presente a modo de referencia

El contenido en cobre, calculado como la forma metálica, se encuentra comprendido ventajosamente entre 30 y 90 g/kg, preferentemente entre 40 y 80 g/kg y, más preferentemente aún, entre 50 y 70 g/kg del catalizador.

El contenido en magnesio, calculado como la forma metálica, se encuentra comprendido ventajosamente entre 10 y 30 g/kg, preferentemente entre 12 y 25 g/kg y, más preferentemente aún, entre 15 y 20 g/kg del catalizador.

El contenido en metal(es) alcalino(s), calculado como la forma metálica, se encuentra comprendido ventajosamente entre 0,1 y 30 g/kg, preferentemente entre 0,5 y 20 g/kg y, más preferentemente aún, entre 1 y 15 g/kg del catalizador.

Las relaciones atómicas de Cu:Mg:metal(es) alcalino(s) son ventajosamente 1:0,1-2:0,05-2, preferentemente 1:0,2-1,5:0,1-1,5 y, más preferentemente aún, 1:0,5-1:0,15-1.

Resultan de particular interés los catalizadores que presentan una superficie específica medida con nitrógeno según el método B.E.T. que se encuentra ventajosamente entre 25 m²/g y 300 m²/g, preferentemente entre 50 y 200 m²/g y, más preferentemente aún, entre 75 y 175 m²/g.

El catalizador puede utilizarse en lecho fijo o en lecho fluido. Se prefiere la segunda opción mencionada. El proceso de oxiclорación se realiza bajo condiciones variables habitualmente recomendadas para dicha reacción. La

temperatura se encuentra ventajosamente comprendida entre 150 y 300 °C, preferentemente entre 200 y 275 °C y mas preferentemente aún, entre 215 y 255 °C. Ventajosamente la presión es superior a la presión atmosférica. Los valores comprendidos entre 2 y 10 bar absoluto arrojaron buenos resultados. Se prefieren condiciones comprendidas entre 4 y 7 bar absoluto. Dicha presión puede variarse para lograr tiempos de residencia óptimos en el reactor y para mantener una velocidad de paso constante para diversas velocidades de marcha. Los tiempos de residencia habituales se encuentran entre 1 y 60 segundos y preferentemente entre 10 y 40 segundos.

La fuente de oxígeno del proceso de oxiclорación puede ser aire, oxígeno puro o mezcla de los mismos, preferentemente de oxígeno puro. Se prefiere la última opción ya que permite un reciclaje sencillo de los reactivos no convertidos.

Los reactivos pueden introducirse en el lecho mediante cualquier dispositivo conocido. Generalmente resulta ventajoso introducir el oxígeno separadamente de los otros reactivos por razones de seguridad. Éstas imponen la restricción de mantener la mezcla gaseosa que abandona el reactor o que es reciclada en el mismo dentro de los límites de inflamabilidad a las presiones y temperaturas consideradas. Se prefiere emplear mezcla tal que contenga demasiado poco oxígeno en relación al combustible como para inflamarse. En este sentido la presencia abundante (> 2 %, preferentemente > 5 % en vol) de hidrógeno constituye una desventaja teniendo en cuenta la gran inflamabilidad de dicho compuesto.

La relación cloruro de hidrógeno/oxígeno empleada se encuentra comprendida ventajosamente entre 2 y 4 mol/mol. Convenientemente, la relación etileno/cloruro de hidrógeno se encuentra entre 0,4 y 0,6 mol/mol.

Los productos clorados obtenidos contienen esencialmente DCE así como pequeñas cantidades de subproductos tales como 1,1,2-tricloroetano. La separación del DCE obtenido del flujo de productos resultantes del reactor de oxiclорación se lleva a cabo mediante modos conocidos. El calor de la reacción de oxiclорación generalmente se recupera en el estado vapor de manera de poder utilizarse para las separaciones o cualquier otro uso.

Los productos no convertidos, tales como metano y etano, se someten entonces a una separación más sencilla que aquella necesaria para separar etileno puro a partir de la mezcla inicial.

Los gases sin tratar de la oxiclорación se someten convenientemente a un lavado alcalino con el fin de eliminar el HCl no convertido. Dicha etapa de lavado alcalino puede realizarse en una o dos etapas, empleando ventajosamente la solución alcalina resultante del proceso acorde con la invención. Se prefiere un dispositivo en el cual la primer etapa de lavado se realice en medio ácido, con un segundo dispositivo de lavado alimentado por una solución ligeramente alcalina para eliminar las últimas trazas de HCl. En esta aplicación, no se desea eliminar totalmente el CO_2 ya que no interfiere. Para aprovechar plenamente la capacidad de eliminación de HCl, se prefiere particularmente enviar la solución alcalina parcialmente agotada de la segunda etapa a la primera etapa.

El DCE obtenido se separa a continuación de los flujos de productos resultantes de los reactores de cloración y de oxiclорación y se envía al horno de pirólisis para transformarse ventajosamente en VC.

La invención se relaciona asimismo con un proceso de elaboración de VC. A dicho efecto, la invención comprende un proceso de elaboración de VC caracterizado porque el DCE obtenido por el proceso acorde con la invención se somete a una pirólisis.

Las condiciones en las cuales puede realizarse la pirólisis son conocidas por los especialistas en la técnica. Dicha pirólisis se logra ventajosamente por una reacción en fase gaseosa en un horno tubular. Las temperaturas habituales de pirólisis se encuentran entre 400 y 600°C preferentemente en el rango entre 480°C y 540 °C. El tiempo de residencia se encuentra convenientemente entre 1 y 60 s, preferentemente en el rango entre 5 y 25 s. La tasa de conversión de DCE está ventajosamente acotada entre 45 y 75 % para limitar la formación de subproductos y la acumulación de impurezas en los tubos del horno. Las etapas siguientes permiten, mediante cualquier dispositivo conocido, juntar el VC purificado y el cloruro de hidrógeno a aprovechar en la oxiclорación. Por medio de una etapa de purificación, el DCE no convertido se reenvía ventajosamente al horno de pirólisis.

Además, la invención se relaciona con un proceso de elaboración de PVC. A dicho efecto, la invención comprende un proceso de elaboración de PVC por polimerización del VC obtenido por el proceso acorde con la invención.

El proceso de elaboración de PVC puede ser un proceso de polimerización en masa, en solución o en dispersión acuosa, preferentemente en dispersión acuosa.

Una polimerización en dispersión acuosa se refiere a la polimerización por radicales libres en suspensión acuosa así como a la polimerización por radicales libres en emulsión acuosa y la polimerización en microsuspensión acuosa.

Por polimerización por radicales libres en suspensión acuosa, se entiende cualquier proceso de polimerización por radicales libres que se realice en medio acuoso en presencia de agentes dispersantes y de iniciadores de radicales oleosolubles.

Una polimerización por radicales libres en emulsión acuosa se refiere a cualquier proceso de polimerización por radicales libres que se realice en medio acuoso en presencia de agentes emulsionantes y de iniciadores de radicales hidrosolubles.

Por polimerización en microsuspensión acuosa, también denominada dispersión acuosa homogeneizada, se entiende cualquier proceso de polimerización por radicales libres en el cual se emplean iniciadores oleosolubles y se realiza una emulsión formada por pequeñas gotas de monómeros gracias a una agitación mecánica vigorosa y a la presencia de agentes emulsionantes.

La solución alcalina producida durante la etapa de lavado alcalino del proceso de elaboración de DCE acorde con la invención puede utilizarse ventajosamente para neutralizar cualquier efluente ácido de la instalación de producción de DCE, de VC y de PVC.

Así, la invención tiene asimismo por objeto el uso de la solución alcalina obtenida durante la etapa de lavado alcalino del proceso de elaboración de DCE acorde con la invención para neutralizar cualquier efluente ácido de los procesos de elaboración de DCE, de VC y de PVC acorde con la invención.

En cuanto a los efluentes ácidos que pueden tratarse mediante dichas soluciones alcalinas, se pueden mencionar los gases sin tratar que salen de la cloración o de la oxiclорación que contienen la mayor parte de DCE, HCl, no convertido por ejemplo durante la oxiclорación y preferentemente anhidro, cloro y además los residuos de la incineración.

Una ventaja del proceso es que resuelve el problema de eliminar los sulfuros habitualmente presentes en el efluente de un proceso de craqueo.

Otra ventaja del proceso acorde con la invención reside en que permite disponer de un efluente alcalino compuesto por carbonatos y sulfatos que puede utilizarse sin inconveniente en la elaboración de DCE y de VCM.

Finalmente, una última ventaja del proceso acorde con la invención consiste en que permite disponer en un mismo emplazamiento industrial de un proceso totalmente integrado desde la fuente hidrocarbonada hasta el polímero obtenido a partir del monómero fabricado.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de elaboración de 1,2-dicloroetano a partir de una fuente hidrocarbonada CARACTERIZADO PORQUE comprende:

a) someter la fuente hidrocarbonada a una primera etapa de craqueo, a saber, una etapa de pirólisis realizada en un horno de craqueo, para producir así una mezcla de productos de craqueo;

b) someter dicha mezcla de productos de craqueo a una serie de etapas sucesivas de tratamiento, que permiten obtener una mezcla de productos que contiene etileno y otros constituyentes, entre ellas una etapa de temple acuoso, una etapa de lavado alcalino para eliminar al menos la mayor parte del dióxido de carbono generando una solución alcalina y una etapa de oxidación para eliminar el sulfuro de hidrógeno contenido en la mezcla de productos de craqueo;

c) separar la mezcla de productos resultante de la etapa b) que contiene etileno en al menos una fracción que contiene etileno y en una fracción pesada;

d) enviar la o las fracciones que contienen etileno a un reactor de cloración y/o un reactor de oxiclорación, reactores en los cuales la mayor parte del etileno presente es convertido en 1,2-dicloroetano;

e) separar el 1,2-dicloroetano obtenido de los flujos de productos resultantes de los reactores de cloración y de oxiclорación.

2. El proceso acorde con la reivindicación 1. CARACTERIZADO PORQUE la fuente hidrocarbonada se selecciona del grupo formado por nafta, gasoil, gas natural licuado, etano, propano, butano, isobutano y mezclas de los mismos.

3. El proceso de elaboración de 1,2-dicloroetano acorde con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, CARACTERIZADO PORQUE la fuente hidrocarbonada se selecciona del grupo formado por etano, propano, butano y mezclas de propano/butano.

4. El proceso acorde con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, CARACTERIZADO PORQUE la etapa de oxidación para eliminar sulfuro de hidrógeno comprende destruir dicho sulfuro de hidrógeno mediante la introducción de un oxidante en la etapa de temple acuoso.

5. El proceso acorde con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, CARACTERIZADO PORQUE la etapa de oxidación para eliminar sulfuro de hidrógeno comprende destruir dicho sulfuro de hidrógeno mediante la introducción de un oxidante en la etapa de lavado alcalino.

6. El proceso acorde con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, CARACTERIZADO PORQUE la etapa de oxidación para eliminar sulfuro de hidrógeno comprende destruir dicho sulfuro de hidrógeno por medio del agregado de un oxidante en la solución alcalina resultante de la etapa de lavado alcalino.

7. El proceso acorde con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, CARACTERIZADO PORQUE el oxidante es peróxido de hidrógeno.

8. El proceso acorde con la reivindicación 7, CARACTERIZADO PORQUE el oxidante se introduce en solución acuosa.

9. El proceso acorde con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, CARACTERIZADO PORQUE la mezcla de productos resultante de la etapa b) que contiene etileno y otros constituyentes comprende hidrógeno, metano,

compuestos que contienen de 2 a 7 átomos de carbono, monóxido de carbono, nitrógeno y oxígeno.

10. El proceso acorde con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, CARACTERIZADO PORQUE la separación de la mezcla de productos que contiene etileno y otros constituyentes durante la etapa c) conduce a la formación de una fracción enriquecida en los compuestos más livianos que etileno que contiene una parte de etileno (fracción A), de una fracción enriquecida en etileno (fracción B) y de una fracción pesada (fracción C).

11. El proceso acorde con la reivindicación 10, CARACTERIZADO PORQUE la fracción B contiene entre 40 % y 99,5 % en volumen de etileno respecto al volumen total de la fracción B.

12. El proceso acorde con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11, CARACTERIZADO PORQUE la fracción A presenta un contenido de etileno en volumen tal que representa entre 10 % y 90 % del contenido de etileno en volumen de la fracción B.

13. Un proceso de elaboración de cloruro de vinilo CARACTERIZADO PORQUE comprende someter el 1,2-dicloroetano obtenido por el proceso acorde con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 a una pirólisis.

14. Un proceso de elaboración de poli(cloruro de vinilo) CARACTERIZADO PORQUE comprende polimerizar el cloruro de vinilo obtenido por el proceso acorde con la reivindicación 13.

15. Uso de la solución alcalina obtenida durante la etapa de lavado alcalino durante el proceso de elaboración de 1,2-dicloroetano acorde con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 CARACTERIZADO PORQUE sirve para neutralizar cualquier efluente ácido derivado de los procesos de

elaboración de 1,2-dicloroetano, de cloruro de vinilo y de polí(cloruro de vinilo)
de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

p.p. Solvay (Société Anonyme)

PROCESO DE ELABORACIÓN DE 1,2-DICLOROETANO

RESUMEN

Proceso de elaboración de 1,2-dicloroetano a partir de una fuente hidrocarbonada que comprende:

a) someter la fuente hidrocarbonada a una primera etapa de craqueo, a saber, una etapa de pirólisis realizada en un horno de craqueo, para producir así una mezcla de productos de craqueo;

b) someter dicha mezcla de productos de craqueo a una serie de etapas sucesivas de tratamiento, que permiten obtener una mezcla de productos que contiene etileno y otros constituyentes, entre ellas una etapa de temple acuoso, una etapa de lavado alcalino para eliminar al menos la mayor parte de dióxido de carbono generando una solución alcalina y una etapa de oxidación para eliminar sulfuro de hidrógeno contenido en la mezcla de productos de craqueo;

c) separar la mezcla de productos resultante de la etapa b) que contiene etileno en por lo menos una fracción que contiene etileno y en una fracción pesada;

d) enviar la o las fracciones que contienen etileno a un reactor de cloración y/o un reactor de oxiclорación, reactores en los cuales la mayor parte del etileno presente es convertido en 1,2-dicloroetano;

e) separar el 1,2-dicloroetano obtenido de los flujos de productos resultantes de los reactores de cloración y de oxiclорación.

PCT REQUEST

Print Out (Original in Electronic Form)

0	For receiving Office use only	
0-1	International Application No.	PCT/EP200 5 / 0 5 7 0 4 6
0-2	International Filing Date	2 1 DEC 2005 (2 1. 12. 2005)
0-3	Name of receiving Office and "PCT International Application"	EUROPEAN PATENT OFFICE PCT INTERNATIONAL APPLICATION
0-4	Form PCT/RO/101 PCT Request	
0-4-1	Prepared Using	PCT Online Filing Version 3.50 (Build 0001.169e)
0-5	Petition The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
0-6	Receiving Office (specified by the applicant)	European Patent Office (EPO) (RO/EP)
0-7	Applicant's or agent's file reference	S 2005/16
I	Title of Invention	PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF 1,2-DICHLOROETHANE
II	Applicant	
II-1	This person is	applicant only
II-2	Applicant for	all designated States except US
II-4	Name	SOLVAY (Société Anonyme)
II-5	Address	Rue du Prince Albert, 33 1050 BRUSSELS Belgium
II-6	State of nationality	BE
II-7	State of residence	BE
II-8	Telephone No.	+(32-2) 509 6111
II-9	Facsimile No.	+(32-2) 509 6617
II-11	Applicant's registration No. with the Office	0200423.2
III-1	Applicant and/or inventor	
III-1-1	This person is	applicant and inventor
III-1-2	Applicant for	US only
III-1-4	Name (LAST, First)	STREBELLE, Michel
III-1-5	Address	Rue Sombre, 84 1150 BRUSSELS Belgium
III-1-6	State of nationality	BE
III-1-7	State of residence	BE

S 2005/16

2/4

PCT REQUEST

Print Out (Original in Electronic Form)

III-2	Applicant and/or inventor	
III-2-1	This person is	applicant and inventor
III-2-2	Applicant for	US only
III-2-4	Name (LAST, First)	BALTHASART, Dominique
III-2-5	Address	Rue du Chateau Beyaerd, 150 1120 BRUSSELS Belgium
III-2-6	State of nationality	BE
III-2-7	State of residence	BE
IV-1	Agent or common representative; or address for correspondence	
	The person identified below is hereby/ has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:	agent
IV-1-1	Name (LAST, First)	JACQUES, Philippe
IV-1-2	Address	SOLVAY (Société Anonyme) Intellectual Property Department Rue de Ransbeek, 310 1120 BRUSSELS Belgium
IV-1-3	Telephone No.	+(32-2) 264 2111
IV-1-4	Facsimile No.	+(32-2) 264 2955
IV-1-6	Agent's registration No.	100037181
IV-2	Additional agent(s)	additional agent(s) with same address as first named agent
IV-2-1	Name(s)	VANDE GUCHT, Anne(100038980); MROSS, Stefan(100054917); GILLIARD, Pierre(100058553)
V	DESIGNATIONS	
V-1	The filing of this request constitutes under Rule 4.9(a), the designation of all Contracting States bound by the PCT on the international filing date, for the grant of every kind of protection available and, where applicable, for the grant of both regional and national patents.	
VI-1	Priority claim of earlier national application	
VI-1-1	Filing date	23 December 2004 (23.12.2004)
VI-1-2	Number	04.13873
VI-1-3	Country	FR

20

S 2005/16

3/4

PCT REQUEST

Print Out (Original in Electronic Form)

VI-2	Priority claim of earlier national application		
VI-2-1	Filing date	01 April 2005 (01.04.2005)	
VI-2-2	Number	05.03252	
VI-2-3	Country	FR	
VI-3	Priority claim of earlier national application		
VI-3-1	Filing date	01 April 2005 (01.04.2005)	
VI-3-2	Number	05.03253	
VI-3-3	Country	FR	
VII-1	International Searching Authority Chosen	European Patent Office (EPO) (ISA/EP)	
VII-2	Request to use results of earlier search; reference to that search		
VII-2-1	Date	23 December 2004 (23.12.2004)	
VII-2-2	Number	FA 659305	
VII-2-3	Country (or regional Office)	EP	
VIII	Declarations	Number of declarations	
VIII-1	Declaration as to the identity of the inventor	—	
VIII-2	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent	—	
VIII-3	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application	—	
VIII-4	Declaration of inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America)	—	
VIII-5	Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty	—	
IX	Check list	number of sheets	electronic file(s) attached
IX-1	Request (including declaration sheets)	4	✓
IX-2	Description	18	✓
IX-3	Claims	3	✓
IX-4	Abstract	1	✓
IX-5	Drawings	0	—
IX-7	TOTAL	26	

16

S 2005/16

4/4

PCT REQUEST

Print Out (Original in Electronic Form)

	Accompanying Items	paper document(s) attached	electronic file(s) attached
IX-8	Fee calculation sheet	-	✓
IX-17	PCT-SAFE physical media	-	-
IX-19	Figure of the drawings which should accompany the abstract		
IX-20	Language of filing of the international application	English	
X-1	Signature of applicant, agent or common representative	(PKCS7 Digital Signature)	
X-1-1	Name (LAST, First)	JACQUES, Philippe	
X-1-2	Name of signatory		
X-1-3	Capacity		

FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	Date of actual receipt of the purported international application	21 DEC 2005 (21.12.2005)
10-2	Drawings:	
10-2-1	Received	
10-2-2	Not received	
10-3	Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application	
10-4	Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)	
10-5	International Searching Authority	ISA/EP
10-6	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

11-1	Date of receipt of the record copy by the International Bureau	
------	--	--

22