



Organizacion y
Digitalizacion CSA Ltda

18

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INVENTARIO



Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INVENTARIO

08-133309

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

PROCESO DE ELABORACION DE 1,2-DICLOROETANO.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

C07C 17/02

71. SOLICITANTE

SOLVAY (Societe Anonyme)

DOMICILIO

BRUSSELS, BELGICA.

74. APODERADO

DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

22. BOGOTÁ, D. C.,



No. 08-133309- -00000-0000

Fecha: 2008-12-16 14:42:23 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTE/II Eva: 378 FASENACIONAL
Act. 411 PRESENTACION Folios: 109

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: Brussels, Bélgica.
Lugar de Constitución: Bélgica.

Teléfono:
E-mail

Fax:

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Número

3

REPRESENTANTE
O APODERADO
(74)

Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ
D'ALEMAN

Dirección: Carrera 11 No. 86-53, piso 6

Teléfono: 6 181088 **Fax:** 6350824

E-mail: clarkemodet@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Número 41.654.882
TP 20824 CSJ

4

INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: STREBELLE, Michel y
BALTHASART, Dominique.

Dirección: Rue Sombre, 84, B-1150 Brussels, Bélgica y
Rue du Château Beyaerd, 150, B-1120 Brussels, Bélgica.

Nacionalidad o domicilio: Belgas.

5 **PCT (86)**

Solicitud Internacional No. PCT/EP2007/056264 Fecha 22 de junio de 2007

Publicación Internacional No. WO 2008/000702 A1 Fecha 3 de enero de 2008

6 **TÍTULO (54)** PROCESO DE ELABORACIÓN DE 1,2-DICLOROETANO.

7 **Clasificación Internacional (51)** C07C 17/02 ; 19/045

8 **Prioridad**

SI ☒ NO ☐

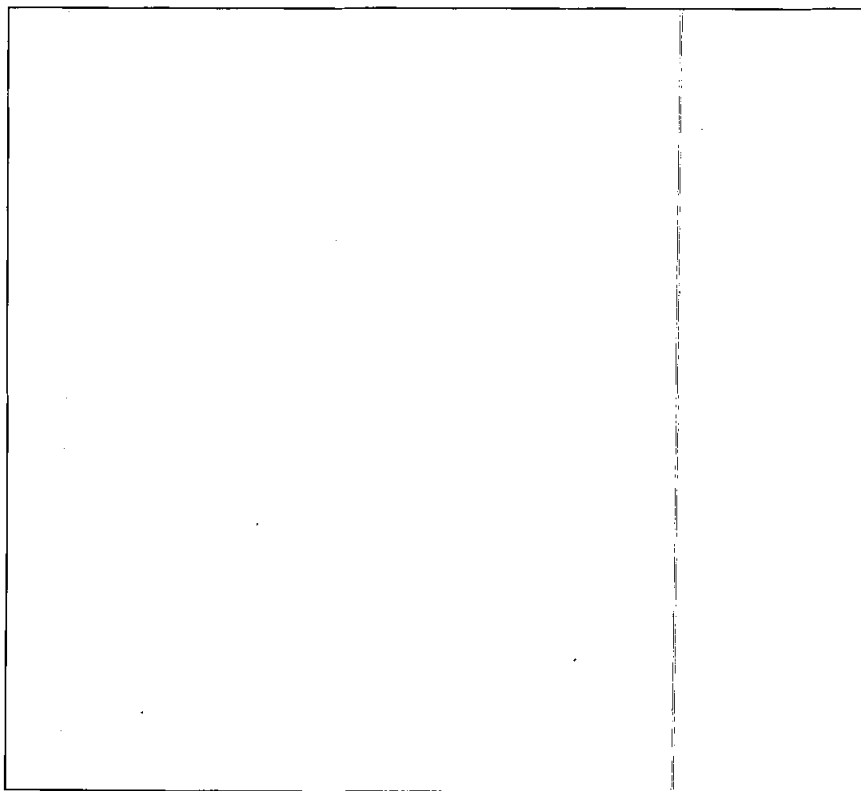
(33) País de Origen
FRANCIA

(32) Fecha
26 de junio de 2006

(31) Número de Solicitud
0605717

9 **Comprobante de pago No.** 08 - 96.120 **Fecha** 12 de diciembre de 2008

- ☐ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Poderes si fuere el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso copia de 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 deposito del material biológico
- ☐ Arte final 12 X 12 .
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional
- ☐ Otros * Request.

11 FIGURA CARACTERÍSTICA**12 Solicito la concesión de la patente**NOMBRE : DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA:

C.C. 41.654.882

T.P. 20824

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 96,120
FECHA : DICIEMBRE 12 DE 2008

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-133309- -00000-0000

Fecha: 2008-12-16 14:42:23 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 109

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	97803484	11/12/2008	54,925,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
1		TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	501,000.00
		TOTAL :	\$ 501,000.00

SON: QUINIENTOS UN MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

P-2073
2

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
3 January 2008 (03.01.2008)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2008/000702 A1

(51) International Patent Classification:
C07C 17/02 (2006.01) C07C 19/045 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/EP2007/056264

(22) International Filing Date: 22 June 2007 (22.06.2007)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
0605717 26 June 2006 (26.06.2006) FR

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

(72) Inventors; and

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

(74) Agents: VANDE GUCHT, Anne et al.; SOLVAY (Société
Anonyme), Rue de Ransbeek, 310, B-1120 Bruxelles (BE).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL,
PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, MT, 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 from a stream of ethane according to which: a) the stream of ethane is subjected to a catalytic oxydehydrogenation producing a gas mixture containing ethylene, unconverted ethane, water and secondary constituents; b) said gas mixture is optionally washed and dried thus producing a dry gas mixture; c) after an optional additional purification step, said dry gas mixture is subjected to an absorption A1 which consists of separating said gas mixture into a fraction enriched with the compounds that are lighter than ethylene containing some of the ethylene (fraction A) and into a fraction F1; d) fraction A is conveyed to a chlorination reactor in which most of the ethylene present in fraction A is converted to 1,2-dichloroethane and optionally the 1,2-dichloroethane obtained is separated from the stream of products derived from the chlorination reactor; e) optionally the stream of products derived from the chlorination reactor, from which the 1,2-dichloroethane has optionally been extracted, is subjected to an absorption A2 which consists of separating said stream into a fraction enriched with ethane F2 which is then conveyed back to fraction F1, and into a fraction enriched with compounds that are lighter than ethane F2'; f) fraction F1, optionally containing fraction F2 recovered in step e) of absorption A2, is subjected to a desorption D which consists of separating fraction F1 into a fraction enriched with ethylene (fraction B) and into a fraction F3, optionally containing the 1,2-dichloroethane formed in the chlorination reactor then extracted if it has not been extracted previously, which is recycled to at least one of the absorption steps, optionally after an additional treatment intended to reduce the concentration of compounds that are heavier than ethane in fraction F3; g) fraction B is conveyed to an oxychlorination reactor in which most of the ethylene present in fraction B is converted into 1,2-dichloroethane, the 1,2-dichloroethane obtained is separated from the stream of products derived from the oxychlorination reactor and is optionally added to the 1,2-dichloroethane formed in the chlorination reactor; and h) the stream of products derived from the oxychlorination reactor, from which the 1,2-dichloroethane has been extracted, optionally containing an additional stream of ethane previously introduced in one of steps b) to g), is optionally recycled to step a) after having been optionally purged of gases and/or after an optional treatment in order to eliminate the chlorinated products contained therein.

WO 2008/000702 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).

5 DCE is usually prepared by oxychlorination of ethylene using hydrogen chloride (HCl) and a source of oxygen or by direct chlorination of ethylene using chlorine. The dehydrochlorination of DCE by pyrolysis thus results in the production of VC with release of HCl. The oxychlorination and chlorination are generally carried out in parallel and the HCl produced in the pyrolysis is used in the oxychlorination.

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

15 Given the high cost linked to the production of ethylene of such high purity, and also the advantage that there could be in envisaging a process for the manufacture of VC by DCE in favourable regions that lack accessible ethylene capacities, various processes for the manufacture of DCE using ethylene having a purity of less than 99.8% have been envisaged. These processes have the
20 advantage of reducing the costs by simplifying the course of separating the products resulting from cracking of petroleum products and by thus abandoning complex separations which are of no benefit for the manufacture of DCE.

Thus, various processes for the manufacture of DCE starting from ethylene having a purity of less than 99.8% produced by simplified cracking of ethane
25 have been envisaged.

For example, Patent Application WO 00/26164 describes a process for the manufacture of DCE by chlorination of ethylene obtained by simplified cracking of ethane, the chlorination taking place in the presence of impurities obtained during the cracking of ethane without any other purification.

30 Patent Application WO 03/48088 itself describes a process for the manufacture of DCE by dehydrogenation of ethane giving rise to the formation

- 2 -

of a fraction comprising ethane, ethylene and impurities including hydrogen, which fraction is then subjected to a chlorination and/or oxychlorination.

These processes have the disadvantage that the ethylene obtained cannot be used for a combined ethylene chlorination/oxychlorination process given that the ethylene contains impurities whose presence during the oxychlorination reaction could cause operating problems, namely poisoning of the catalyst by the heavy products and an uneconomic conversion of the hydrogen present. This hydrogen conversion would consume high-purity oxygen which would thus be sacrificed for an undesired reaction and would release a high heat of reaction during the conversion of hydrogen to water. This conversion would then limit the capability of the oxychlorination reactor, generally linked to the heat exchange capability. An unusually high investment must therefore be expended in order to guarantee the heat exchange area, and thereby the reactor volume, caused by the presence of hydrogen in the mixture.

The option taken of burning the hydrogen in a separate reactor, described in Application WO 03/48088, does not resolve the difficulty because it requires a large amount of oxygen, a stoichiometric amount relative to hydrogen, and also a large surface area for exchange to eliminate this heat of combustion. Consequently it has a significant ethylene consumption and it may have problems linked to safety. Finally, the removal of the water formed leads to an increase in the production costs.

Processes in which VC is obtained by oxychlorination of ethane and not of ethylene are also known. Such processes have not found an industrial application up till now given that as they are conducted at high temperatures, they result in a mediocre selectivity with loss of the reactants used and costs for separating and destroying the by-products and they are also characterized by problems of behaviour of the material in a corrosive oxychlorination medium. Finally, problems linked to the behaviour of the catalysts used owing to the gradual vaporization of their constituents and also linked to the deposition of these constituents on the cold surface of the exchanger bundle are usually encountered.

One object of the present invention itself is to provide a process using ethylene having a purity of less than 99.8% which has the advantage of reducing the costs linked to the production of ethylene of higher purity and which has the advantage of avoiding the abovementioned problems.

To this effect, the invention relates to a process for the manufacture of DCE starting from a stream of ethane according to which:

- 3 -

- a) the stream of ethane is subjected to a catalytic oxydehydrogenation producing a gas mixture containing ethylene, unconverted ethane, water and secondary constituents;
- b) said gas mixture is optionally washed and dried thus producing a dry gas mixture;
- 5 c) after an optional additional purification step, said dry gas mixture is subjected to an absorption A1 which consists of separating said gas mixture into a fraction enriched with the compounds that are lighter than ethylene containing some of the ethylene (fraction A) and into a fraction F1;
- 10 d) fraction A is conveyed to a chlorination reactor in which most of the ethylene present in fraction A is converted to 1,2-dichloroethane and optionally the 1,2-dichloroethane obtained is separated from the stream of products derived from the chlorination reactor;
- e) optionally the stream of products derived from the chlorination reactor, from which the 1,2-dichloroethane has optionally been extracted, is subjected to an absorption A2 which consists of separating said stream into a fraction enriched with ethane F2 which is then conveyed back to fraction F1, and into a fraction enriched with compounds that are lighter than ethane F2';
- 15 f) fraction F1, optionally containing fraction F2 recovered in step e) of absorption A2, is subjected to a desorption D which consists of separating fraction F1 into a fraction enriched with ethylene (fraction B) and into a fraction F3, optionally containing the 1,2-dichloroethane formed in the chlorination reactor then extracted if it has not been extracted previously, which is recycled to at least one of the absorption steps, optionally after an additional treatment intended to reduce the concentration of compounds that are heavier than ethane in fraction F3;
- 20 g) fraction B is conveyed to an oxychlorination reactor in which most of the ethylene present in fraction B is converted into 1,2-dichloroethane, the 1,2-dichloroethane obtained is separated from the stream of products derived from the oxychlorination reactor and is optionally added to the 1,2-dichloroethane formed in the chlorination reactor; and
- 30 the stream of products derived from the oxychlorination reactor, from which the 1,2-dichloroethane has been extracted, optionally containing an additional stream of ethane previously introduced in one of steps b) to g), is optionally recycled to
- 35 step a) after having been optionally purged of gases and/or after an optional

additional treatment in order to eliminate the chlorinated products contained therein.

According to step a) of the process according to the invention, the stream of ethane is subjected to a catalytic oxydehydrogenation producing a gas mixture containing ethylene, unconverted ethane, water and secondary constituents.

The stream of ethane subjected to the catalytic oxydehydrogenation may or may not be chemically pure. The stream of ethane used may contain up to 70 vol% of other gases such as methane, hydrogen, ethylene, oxygen, nitrogen and carbon oxides.

The stream of ethane used advantageously contains at least 80 vol%, preferably at least 90 vol%, particularly preferably at least 95 vol% and more particularly preferably at least 98 vol% of ethane. If necessary, the ethane may be separated from the secondary compounds having a higher boiling point in any known device, for example by absorption, extraction, diffusion or distillation.

The stream of ethane subjected to the catalytic oxydehydrogenation may be a source of ethane such as is available on the market but also the stream of products derived from the oxychlorination reactor, from which the 1,2-dichloroethane has been extracted, optionally containing an additional stream of ethane added to one of steps b) to g) and recycled to step h), or a mixture of the two.

The term "catalytic oxydehydrogenation (ODH)", also known as catalytic oxidative dehydrogenation, is understood to mean a partial oxidation of ethane by oxygen in the presence of a catalyst.

ODH may take place either at a temperature above 650°C up to 800°C, below the range of thermal cracking temperatures, or at a temperature less than or equal to 650°C.

The pressure at which step a) is carried out is advantageously at least 1, preferably at least 1.5 and particularly preferably at least 2 bar absolute. It is advantageously at most 16, preferably at most 11 and particularly preferably at most 6 bar absolute.

The oxygen introduced may be oxygen or a gas containing oxygen with other inert gases, such as for example air. Preferably, oxygen is used. The oxygen may or may not be chemically pure. Thus, it is possible to use a very pure source of oxygen containing at least 99 vol% of oxygen but also a source of oxygen containing less than 99 vol% of oxygen. In the latter case, the oxygen used advantageously contains more than 90 vol% and preferably more than

- 5 -

95 vol% of oxygen. A source of oxygen containing from 95 to 99 vol% of oxygen is particularly preferred.

The amount of oxygen introduced, based on the amount of ethane, is advantageously from 0.001 to 1 mol/mol, preferably from 0.005 to 0.5 mol/mol and particularly preferably from 0.05 to 0.3 mol/mol.

ODH may be carried out in any known device. Advantageously, ODH is carried out in one reactor or a series of reactors of fixed bed type having one or more beds, between which a thermal conditioning step may be carried out, or in one reactor or a series of reactors of fluid bed type, preferably adiabatic or with temperature control using an auxiliary fluid inside the reactor (multitubular reactor or heat exchanger immersed in the catalytic bed) or outside the reactor. The reactants may be previously mixed before introduction into the reaction zone. One or more reactants may also be added differently, for example between the beds of a multi-bed reactor. The reactor may be equipped with preheating means and with any means necessary to control the reaction temperature. A cross exchanger advantageously enables the heat of the products formed to be recovered to reheat the incoming products.

Various catalytic systems may be used to carry out ODH according to the invention.

Thus, mention may be made of catalysts based on alkaline-earth oxides, such as for example Li/MgO catalysts generally operating at temperatures above 600°C. Mention may also be made of catalysts based on nickel (Ni). Catalysts containing molybdenum (Mo) and/or vanadium (V) have a particular advantage. These catalysts are generally based on oxides of these elements. They advantageously contain, in addition, other elements such as, for example Cr, Mn, Nb, Ta, Te, Ti, P, Sb, Bi, Zr, Ni, Ce, Al, Ca or W.

Catalysts based vanadium (V) are more particularly advantageous.

Mixed oxides containing V and at least one other element chosen from Mo, W, Nb, Ta, Te, Ti, P, Sb, Bi, Zr, Ni, Ce, Al and Ca are preferred.

Mixed oxides containing both Mo and V, W and V or Mo, W and V are particularly preferred.

Among those containing Mo and V, mention may be made of Mo-V-O, Mo-V-Zr-O, Mo-V-Ta-Sb-Zr-O, Mo-V-Ta-Sb-O, Mo-V-Nb-Tc-O, Mo-V-Nb-Bi-Ni-O, Mo-V-Nb-Bi-O, Mo-V-Nb-Ni-O, Mo-V-Nb-Sb-Ca-O, Mo-V-Ta-Al-O, Mo-V-Ta-O, Mo-V-Al-O, Mo-V-Sb-O, Mo-V-Nb-O and Mo-V-Nb-Sb.

- 6 -

Among those containing W and V, mention may be made of W-V-O, W-V-Nb-O, and W-V-Ta-O.

Among those containing Mo, W and V, mention may be made of Mo-W-V-Ta-Te-Ti-P-Ni-Ce-O, Mo-W-V-Ta-Te-Ti-P-O,
5 Mo-W-V-Te-Ti-P-Ce-O, Mo-W-V-Te-Ti-P-Ni-O, Mo-W-V-Te-Ti-P-O, Mo-W-V-Te-Ti-O, Mo-W-V-Te-P-O, Mo-W-V-Te-O, Mo-W-V-Ta-Te-Ti-P-Ni-Ce-O, Mo-W-V-Ta-Te-Ti-P-O, Mo-W-V-Te-Ti-P-Ce-O, Mo-W-V-Te-Ti-P-Ni-O, Mo-W-V-Te-Ti-P-O, Mo-W-V-Te-Ti-O, Mo-W-V-Te-P-O, Mo-W-V-Te-O, Mo-W-V-Nb-O,
10 Mo-W-V-Sb-O, Mo-W-V-Ti-Sb-Bi-O, Mo-W-V-Ti-Sb-O, Mo-W-V-Sb-Bi-O, Mo-W-V-Zr-O, Mo-W-V-Nb-Ta-O, Mo-W-V-Nb-O and Mo-W-V-O.

Ta-Ni-O, Nb-Ni-O and Nb-Ta-Ni-O catalysts could also be used.

The catalysts used for ODH may or may not be supported. In the case where they are supported, the support which may possibly be used includes
15 silica, alumina, titanium oxide, silicon carbide, zirconia and mixtures thereof such as mixed oxides.

The catalysts used for ODH are advantageously resistant to DCE.

The catalyst used may be placed on a bed or in tubes or outside of those tubes so that a temperature control may be obtained by a fluid surrounding these
20 tubes or running through them.

ODH of the stream of ethane gives a gas mixture containing ethylene, unconverted ethane, water and secondary constituents. The secondary constituents may be carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen, various oxygen-containing compounds such as, for example, acetic acid or aldehydes,
25 nitrogen, methane, oxygen, optionally acetylene and optionally organic compounds comprising at least 3 carbon atoms.

According to a first variant of the process according to the invention, ODH takes place at a temperature above 650°C up to 800°C.

According to a second variant of the process according to the invention,
30 ODH takes place at a temperature less than or equal to 650°C.

Advantageously, ODH then takes place at a temperature less than or equal to 600°C, preferably less than or equal to 550°C, particularly preferably less than or equal to 500°C, more particularly preferably less than or equal to 450°C and most particularly preferably less than or equal to 400°C. A temperature between
35 200 and 400°C is particularly advantageous.

- 7 -

In this case, the process according to the invention has the advantage of generating very small amounts of hydrogen responsible for many drawbacks.

According to this second variant, advantageously ODH makes it impossible to generate heavy compounds having a number of carbon atoms greater than or equal to 3, such as for example propylene and olefins whose
5 molecular weight is higher than that of propylene, in troublesome amounts.

The second variant of the process according to the invention is preferred to the first.

According to step b) of the process according to the invention, said gas mixture obtained in step a) is optionally washed and it is dried thus producing a
10 dry gas mixture.

The gas mixture obtained in step a) may or may not be washed. Preferably, it is washed. Washing of the gas mixture obtained in step a) may be carried out by any known means. Preferably, it is carried out using an aqueous, preferably
15 alkaline, washing liquid, or using a non-aqueous liquid. Among the aqueous washing liquids, mention may be made of sodium hydroxide, sodium carbonate, sodium hydrogencarbonate and sodium hydroxide. Among the non-aqueous liquids, mention may be made of methylpyrrolidone, heavy oils and methanol. By this operation, solids such as coal, sulphur compounds, carbon dioxide,
20 saturated or unsaturated hydrocarbons that are heavier than ethylene, acetylene, acid species such as acetic acid or hydrogen chloride and aldehydes are advantageously removed.

Drying of the gas mixture may then be carried out by any known means. Preferably, drying is carried out by cooling at the end of a compression of the
25 gases and/or by adsorption on a solid desiccant such as a molecular sieve, alumina or lime.

The washing step, when it takes place, and the drying step may take place in any order. Thus, it is possible to wash and then dry the gas mixture or to dry it and then wash it. Preferably, said gas mixture obtained in step a) is washed then
30 it is dried, thus producing a dry gas mixture.

After step b), the amount of water in the dry gas mixture is advantageously less than or equal to 500 ppm, preferably less than or equal to 10 ppm and particularly preferably less than or equal to 1 ppm by volume.

An additional purification step, preferably a chemical purification step, of
35 the dry gas mixture may be envisaged before it enters into the chlorination reactor in order to remove any compound that is not desired in the chlorination.

This may be the case for acetylene, for example, formed during step a) but also for oxygen which is undesired when in excess.

The acetylene may advantageously be removed via a hydrogenation, preferably by means of the hydrogen present in the mixture.

5 This step must take place at the latest just before the chlorination step. It may take place between step b) and step c), during step c) or just before step d). Preferably, it takes place between step b) and step c).

10 After step b) defined above, and the optional additional purification step, said dry gas mixture is subjected to step c) of absorption A1 which consists of separating said gas mixture into a fraction enriched with the compounds that are lighter than ethylene containing some of the ethylene (fraction A) and into a fraction F1.

15 Thus, the dry gas mixture is subjected to an absorption step A1 in which said stream is preferably brought into contact with a washing agent containing DCE.

The expression "washing agent containing DCE" or more simply "washing agent" is understood to mean a composition in which the DCE is present in the liquid state.

20 The washing agent that can be used for the absorption step A1 therefore advantageously contains DCE in the liquid state. The presence, in said washing agent, of other compounds is not at all excluded from the scope of the invention. However, it is preferred that the washing agent contains at least 50 vol% of DCE, more particularly at least 80 vol% and most particularly preferably at least 95 vol%.

25 The washing agent used for the absorption step A1 may be composed of fresh washing agent of any origin, for example crude DCE exiting the chlorination unit, crude DCE exiting the oxychlorination unit or a mixture of the two which has not been purified. It may also be composed of said DCE that has been previously purified or all or part of fraction F3 recovered during the
30 desorption step D of the process according to the invention optionally containing the DCE formed in the chlorination reactor and extracted in the desorption step, after an optional additional treatment making it possible to reduce the concentration, in fraction F3, of the compounds that are heavier than ethane, as explained below, optionally with the addition of fresh washing agent.

35 Preferably, the washing agent used for the absorption step A1 is composed of all or part of fraction F3 recovered during the desorption step D of the process

according to the invention optionally containing the DCE formed in the chlorination reactor and extracted in the desorption step, after the abovementioned optional treatment, optionally with the addition of fresh washing agent. In the case where the DCE formed in the chlorination reactor is isolated from the stream of products derived from the chlorination reactor at the chlorination outlet, in a particularly preferred manner, the washing agent used for the absorption step A1 is composed of all or part of fraction F3 recovered during the desorption step D of the process according to the invention, after the abovementioned optional treatment, with the addition of fresh washing agent (to compensate for losses of washing agent during the absorption and desorption steps).

The abovementioned optional additional treatment making it possible to reduce the concentration, in fraction F3, of the compounds that are heavier than ethane, preferably of the compounds comprising at least 3 carbon atoms, may be a step of desorbing the compounds that are heavier than ethane and lighter than fraction F3 or a step of distilling fraction F3. Preferably, it consists of desorbing the compounds that are heavier than ethane and lighter than fraction F3. Preferably, this treatment of fraction F3 takes place.

An essential advantage lies in the fact that the presence of this DCE is in no way troublesome, as it is the compound mainly formed during the oxychlorination or chlorination.

The ratio between the respective throughputs of washing agent and ethylene to be extracted from the dry gas mixture is not critical and can vary to a large extent. It is in practice only limited by the cost of regenerating the washing agent. In general, the throughput of washing agent is at least 1, preferably at least 5 and particularly preferably at least 10 tonnes per tonne of dry gas mixture. In general, the throughput of washing agent is at most 100, preferably at most 50 and particularly preferably at most 25 tonnes per tonne of ethylene and ethane to be extracted from the dry gas mixture.

The absorption step A1 is advantageously carried out using an absorber such as, for example, a climbing film or falling film absorber or an absorption column chosen from plate columns, columns with random packing, columns with structured packing, columns combining one or more of the aforementioned internals and spray columns. The absorption step A1 is preferably carried out using an absorption column and particularly preferably using a plate absorption column.

- 10 -

The absorption column is advantageously equipped with associated accessories such as, for example, at least one condenser or chiller that is internal or external to the column.

5 The abovementioned absorption step A1 is advantageously carried out at a pressure of at least 15, preferably of at least 20 and particularly preferably of at least 25 bar absolute. The absorption step A1 is advantageously carried out at a pressure of at most 40, preferably of at most 35 and particularly preferably of at most 30 bar absolute.

10 The temperature at which the absorption step A1 is carried out is advantageously at least -10, preferably at least 0 and particularly preferably at least 10°C at the top of the absorber or absorption column. It is advantageously at most 60, preferably at most 50 and particularly preferably at most 40°C at the top of the absorber or absorption column.

15 The temperature at the bottom of the absorber or absorption column is at least 0, preferably at least 10 and particularly preferably at least 20°C. It is advantageously at most 70, preferably at most 60 and particularly preferably at most 50°C.

20 Step c) of absorption A1 consists of separating said gas mixture into a fraction enriched with the compounds that are lighter than ethylene containing some of the ethylene (fraction A) and into a fraction F1.

Fraction A is enriched with the compounds that are lighter than ethylene. These compounds are generally methane, nitrogen, oxygen, hydrogen and carbon monoxide.

25 Advantageously, fraction A contains at least 70%, preferably at least 80% and particularly preferably at least 85% by weight of the compounds that are lighter than ethylene contained in the dry gas mixture. Advantageously, fraction A contains at most 99.99%, preferably at most 99.95% and particularly preferably at most 99.9% by weight of the compounds that are lighter than ethylene contained in the dry gas mixture.

30 Fraction A is characterized by an acetylene content that is advantageously less than or equal to 0.01%, preferably less than or equal to 0.005% and particularly preferably less than or equal to 0.001% by volume relative to the total volume of fraction A.

35 Advantageously, fraction A contains at most 20%, preferably at most 10% and particularly preferably at most 5% of ethane relative to the total volume of fraction A.

B

- 11 -

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

5 Fraction A is characterized by a content of sulphur compounds that is advantageously less than or equal to 0.005%, preferably less than or equal to 0.002% and particularly preferably less than or equal to 0.001% by volume relative to the total volume of fraction A.

10 Fraction A contains at least 10%, preferably at least 20% and particularly preferably at least 40% of the ethylene contained in the dry gas mixture. Fraction A advantageously contains at most 90%, preferably at most 80% and particularly preferably at most 60% of the ethylene contained in the dry gas mixture.

15 Advantageously, fraction F1 contains at most 30%, preferably at most 20% and particularly preferably at most 15% of the compounds that are lighter than ethylene contained in the dry gas mixture.

20 Fraction F1 advantageously contains at least 0.1%, preferably at least 0.3% and particularly preferably at least 0.5% by weight of ethylene relative to the total weight of fraction F1. Fraction F1 preferably contains at most 20%, preferably at most 15% and particularly preferably at most 12% by weight of ethylene relative to the total weight of fraction F1.

25 Fraction F1 advantageously contains at least 0.3%, preferably at least 0.8% and particularly preferably at least 1% by weight of ethane relative to the total weight of fraction F1. Fraction F1 advantageously contains at most 25%, preferably at most 20%, particularly preferably at most 18% by weight of ethane relative to the total weight of fraction F1.

30 Fraction F1 is characterized, in addition, by an acetylene content that is advantageously less than or equal to 0.1%, preferably less than or equal to 0.05% and particularly preferably less than or equal to 0.01% by weight relative to the total weight of fraction F1.

35 Fraction F1 is characterized by a content of compounds comprising at least 3 carbon atoms that is advantageously less than or equal to 1%, preferably less than or equal to 0.5% and particularly preferably less than or equal to 0.1% by weight relative to the total weight of fraction F1.

 Fraction F1 is characterized by a content of sulphur compounds that is advantageously less than or equal to 0.005%, preferably less than or equal to

0.002% and particularly preferably less than or equal to 0.001% by weight relative to the total weight of fraction F1.

According to step d) of the process according to the invention, fraction A is conveyed to a chlorination reactor in which most of the ethylene present in
5 fraction A is converted into 1,2-dichloroethane and the 1,2-dichloroethane obtained is optionally separated from the stream of products derived from the chlorination reactor.

The chlorination reaction is advantageously carried out in a liquid phase (preferably mainly DCE) containing a dissolved catalyst such as FeCl_3 or another
10 Lewis acid. It is possible to advantageously combine this catalyst with cocatalysts such as alkali metal chlorides. A pair which has given good results is the complex of FeCl_3 with LiCl (lithium tetrachloroferrate – as described in Patent Application NL 6901398).

The amounts of FeCl_3 advantageously used are around 1 to 30 g of FeCl_3
15 per kg of liquid stock. The molar ratio of FeCl_3 to LiCl is advantageously around 0.5 to 2.

In addition, the chlorination process is preferably performed in a chlorinated organic liquid medium. More preferably, this chlorinated organic liquid medium, also called liquid stock, is mainly composed of DCE.

20 The chlorination process according to the invention is advantageously carried out at temperatures between 30 and 150°C. Good results have been obtained regardless of the pressure both at a temperature below the boiling point (chlorination under subcooled conditions) and at the boiling point itself (chlorination on boiling).

25 When the chlorination process according to the invention is a chlorination process under subcooled conditions, it gave good results by operating at a temperature which was advantageously greater than or equal to 50°C and preferably greater than or equal to 60°C, but advantageously less than or equal to 80°C and preferably less than or equal to 70°C, and with a pressure in the gas
30 phase advantageously greater than or equal to 1 and preferably greater than or equal to 1.1 bar absolute, but advantageously less than or equal to 30, preferably less than or equal to 25 and particularly preferably less than or equal to 20 bar absolute.

A process for chlorination at boiling point is particularly preferred, which
35 makes it possible, where appropriate, to usefully recover the heat of reaction. In this case, the reaction advantageously takes place at a temperature greater than or

- 13 -

equal to 60°C, preferably greater than or equal to 70°C and particularly preferably greater than or equal to 85°C, but advantageously less than or equal to 150°C and preferably less than or equal to 135°C, and with a pressure in the gas phase advantageously greater than or equal to 0.2, preferably greater than or
5 equal to 0.5, particularly preferably greater than or equal to 1.1 and more particularly preferably greater than or equal to 1.3 bar absolute, but advantageously less than or equal to 20 and preferably less than or equal to 15 bar absolute.

The chlorination process may also be a hybrid loop-cooled process for
10 chlorination at boiling point. The expression "hybrid loop-cooled process for chlorination at boiling point" is understood to mean a process in which cooling of the reaction medium is carried out, for example by means of an exchanger immersed in the reaction medium or by a loop circulating in an exchanger, while producing in the gaseous phase at least the amount of DCE formed.

15 Advantageously, the reaction temperature and pressure are adjusted for the DCE produced to exit in the gas phase and for the remainder of the heat from the reaction medium to be removed by means of the exchange surface.

Fraction A containing the ethylene and also the chlorine (itself pure or diluted) may be introduced, together or separately, into the reaction medium by
20 any known device. A separate introduction of fraction A may be advantageous in order to increase its partial pressure and to facilitate its dissolution which often constitutes a limiting step of the process.

The chlorine is added in a sufficient amount to convert most of the ethylene and without requiring the addition of an excess of unconverted chlorine.
25 The chlorine/ethylene ratio used is preferably between 1.2 and 0.8 and particularly preferably between 1.5 and 0.95 mol/mol.

The chlorinated products obtained mainly contain DCE and also small amounts of by-products such as 1,1,2-trichloroethane or small amounts of ethane or methane chlorination products.

30 The separation of the DCE obtained from the stream of products derived from the chlorination reactor is optional. In certain cases it may be advantageous not to isolate the DCE formed in the chlorination reactor from the stream of products derived from the chlorination reactor, especially when step e) takes place. Preferably however, the DCE formed in the chlorination reactor is isolated
35 from the stream of products derived from the chlorination reactor.

- 14 -

When it takes place, the separation of the DCE obtained from the stream of products derived from the chlorination reactor is carried out according to known methods and in general makes it possible to exploit the heat of the chlorination reaction. It is then preferably carried out by condensation and gas/liquid
5 separation.

According to the optional step e) of the process according to the invention, the stream of products derived from the chlorination reactor, from which the 1,2-dichloroethane has optionally been extracted, is optionally subjected to an absorption A2 which consists of separating said stream into a fraction enriched
10 with ethane F2 which is then reconveyed to fraction F1 and into a fraction enriched with compounds that are lighter than ethane F2'.

Thus, the stream of products derived from the chlorination reactor, from which the 1,2-dichloroethane has optionally been extracted, is subjected to an absorption step A2 in which said stream is preferably brought into contact with a
15 washing agent containing DCE.

The washing agent that can be used for the absorption step A2 therefore advantageously contains DCE in the liquid state. The presence, in said washing agent, of other compounds is not at all excluded from the scope of the invention. However, it is preferred that the washing agent contain at least 50 vol% of DCE,
20 more particularly at least 80 vol% and most particularly preferably at least 95 vol%.

The washing agent used for the absorption step A2 may be composed of fresh washing agent of any origin, for example crude DCE exiting the chlorination unit, crude DCE exiting the oxychlorination unit or a mixture of the
25 two which has not been purified. It may also be composed of said DCE that has been previously purified or of all or part of fraction F3 recovered during the desorption step D of the process according to the invention optionally containing the DCE formed in the chlorination reactor and extracted in the desorption step, after an optional treatment making it possible to reduce the concentration, in
30 DCE, of the compounds that are heavier than ethane as explained below in the description of step c), optionally with the addition of fresh washing agent.

Preferably, the washing agent used for the absorption step A2 is composed of all or part of fraction F3 recovered during the desorption step D of the process according to the invention optionally containing the DCE formed in the
35 chlorination reactor and extracted in the desorption step, after the abovementioned optional treatment, optionally with the addition of fresh

washing agent. In the case where the DCE formed in the chlorination reaction is isolated from the stream of products derived from the chlorination reaction at the chlorination outlet, in a particularly preferred manner, the washing agent used for the absorption step A2 is composed of all or part of fraction F3 recovered during the desorption step D of the process according to the invention, after the
5 the aforementioned optional treatment, with the addition of fresh washing agent (to compensate for losses of washing agent during the absorption and desorption steps).

An essential advantage lies in the fact that the presence of this DCE is not
10 at all troublesome, as it is the compound mainly formed during the oxychlorination or chlorination.

The ratio between the respective throughputs of washing agent and ethane to be extracted from the stream of products derived from the chlorination reactor, from which the 1,2-dichloroethane has optionally been extracted, is not critical
15 and may vary to a large extent. It is in practice limited only by the cost of regenerating the washing agent. In general, the throughput of washing agent is at least one 1, preferably at least 5 and particularly preferably at least 10 tonnes per tonne of the sum of ethane and the compounds that are lighter than ethane contained in the stream of products derived from the chlorination reactor, from
20 which the DCE has optionally been extracted. In general, the throughput of washing agent is at most 100, preferably at most 50 and particularly preferably at most 25 tonnes per tonne of ethane contained in the stream of products derived from the chlorination reactor, from which the 1,2-dichloroethane has optionally been extracted.

The absorption step A2 is advantageously carried out by means of an
25 absorber such as, for example, a falling or rising film absorber or an absorption column chosen from plate columns, columns with random packing, columns with structured packing, columns combining one or more of the aforementioned internals and spray columns. The absorption step A2 is preferably carried out by
30 means of an absorption column and particularly preferably by means of a plate absorption column.

The absorption column is advantageously equipped with associated accessories such as, for example, at least one condenser or chiller that is internal or external to the column.

35 The aforementioned absorption step A2 is advantageously carried out at a pressure of at least 6, preferably at least 8 and particularly preferably at least

- 16 -

10 bar absolute. The absorption step A2 is advantageously carried out at a pressure of at most 40, preferably at most 35 and particularly preferably at most 30 bar absolute.

5 The temperature at which the absorption step A2 is carried out is advantageously at least -10, preferably at least 0 and particularly at least 10°C at the top of the absorber or absorption column. It is advantageously at most 60, preferably at most 50 and particularly preferably at most 40°C at the top of the absorber or absorption column.

10 The temperature at the bottom of the absorber or absorption column is at least 0, preferably at least 10 and particularly preferably at least 20°C. It is advantageously at most 70, preferably at most 60 and particularly preferably at most 50°C.

The optional step e) of absorption A2 consists of separating the stream of products derived from the chlorination reactor, from which the
15 1,2-dichloroethane has optionally been extracted, into a fraction enriched with ethane F2 which is then reconveyed to fraction F1 and into a fraction enriched with compounds that are lighter than ethane F2'.

20 Fraction F2' is enriched with the compounds that are lighter than ethane. The compounds that are lighter than ethane are generally ethylene, methane, nitrogen, oxygen, hydrogen and carbon monoxide.

Advantageously, fraction F2' contains at least 80%, preferably at least 85% and particularly preferably at least 90% by weight of compounds that are lighter than ethane contained in the stream of products derived from the chlorination reactor subjected to step e).

25 Advantageously, fraction F2' contains at most 99.99%, preferably at most 99.95% and particularly preferably at most 99.9% by weight of compounds that are lighter than ethane present in the stream of products subjected to step e).

30 Advantageously, fraction F2' contains at most 20%, preferably at most 12% and particularly preferably at most 8% of the ethane contained in the stream of products subjected to step e).

Advantageously, fraction F2' contains at most 20%, preferably at most 15% and particularly preferably at most 10% of the compounds that are lighter than ethylene contained in the stream of products subjected to step e).

35 The fraction enriched with ethane F2 advantageously contains at most 0.01%, preferably at most 0.007% and particularly preferably at most 0.005% by weight of hydrogen relative to the total weight of fraction F2.

19

Fraction F2 advantageously contains at least 0.1%, preferably 0.3% and particularly preferably at least 0.5% by weight of ethane relative to the total weight of fraction F2. Fraction F2 advantageously contains at most 25%, preferably at most 20% and particularly preferably at most 18% by weight of ethane relative to the total weight of fraction F2.

Fraction F2 is characterized, in addition, by an acetylene content that is advantageously less than or equal to 0.1%, preferably less than or equal to 0.05% and particularly preferably less than or equal to 0.01% by weight relative to the total weight of fraction F2.

Fraction F2 is characterized by a content of compounds comprising at least 3 carbon atoms that is advantageously less than or equal to 1%, preferably less than or equal to 0.5% and particularly preferably less than or equal to 0.1% by weight relative to the total weight of fraction F2.

Fraction F2 is characterized by a content of sulphur compounds that is advantageously less than or equal to 0.005%, preferably less than or equal to 0.002% and particularly preferably less than or equal to 0.001% by weight relative to the total weight of fraction F2.

Fraction F2' recovered after step e) is advantageously developed as a fuel. Thus, it may be developed as a fuel in the DCE pyrolysis step or in the ODH step a).

According to step f) of the process according to the invention, fraction F1, optionally containing fraction F2 recovered in step e) of absorption A2, is subjected to a desorption D which consists of separating fraction F1 into a fraction enriched with ethylene (fraction B) and into a fraction F3, optionally containing the DCE formed in the chlorination reactor then extracted, if it has not previously been extracted, which is recycled to at least one of the optional absorption steps after an additional treatment intended to reduce the concentration of the compounds that are heavier than ethane in fraction F3.

The desorption step is advantageously a desorption step in which fraction B is extracted from the washing agent.

The washing agent recovered after the desorption step optionally containing the DCE formed in the chlorination reactor then extracted may be removed, completely or partly conveyed to the oxychlorination sector where the DCE comes together with the DCE formed in the oxychlorination reactor, or completely or partly reconveyed to one of the absorption steps of the process according to the invention, optionally after the previously mentioned treatment

- 18 -

(step c)), with the optional addition of fresh washing agent. Preferably, the washing agent recovered after the desorption step is reconveyed to one of the absorption steps of the process according to the invention, after the abovementioned optional treatment, with optional addition of fresh washing agent, or to the oxychlorination sector. In the case where the DCE formed in the chlorination reactor is isolated from the stream of products derived from the chlorination reactor at the chlorination outlet, in a particularly preferred manner, the washing agent recovered after the desorption step is completely or partly reconveyed to one of the absorption steps of the process according to the invention, after the abovementioned optional treatment, with addition of fresh washing agent.

The desorption step is advantageously carried out by means of a desorber such as, for example, a climbing film or falling film desorber, a reboiler or a desorption column chosen from plate columns, columns with random packing, columns with structured packing, columns combining one or more of the aforementioned internals and spray columns. The desorption step is preferably carried out by means of a desorption column and particularly preferably by means of a plate desorption column.

The desorption column is advantageously equipped with associated accessories such as, for example, at least one condenser or one chiller that is internal or external to the column and at least one reboiler.

The desorption step is advantageously carried out at a pressure of at least 1, preferably at least 2 and particularly preferably at least 3 bar absolute. The desorption step is advantageously carried out at a pressure of at most 20, preferably at most 15 and particularly preferably at most 10 bar absolute.

The temperature at which the desorption step is carried out is advantageously chosen so that more than 90%, preferably more than 95% of the ethylene and ethane contained in fraction F1 optionally containing fraction F2 are found in fraction B. The temperature at which the desorption step is carried out is advantageously at least -10, preferably at least 0 and particularly preferably at least 10°C at the top of the desorber or desorption column. It is advantageously at most 60, preferably at most 50 and particularly preferably at most 40°C at the top of the desorber or desorption column.

The temperature at the bottom of the desorber or desorption column is at least 60, preferably at least 80 and particularly preferably at least 100°C. It is

advantageously at most 200, preferably at most 160 and particularly preferably at most 150°C.

The desorption step f) consists of separating fraction F1, optionally containing fraction F2 recovered in step e) of absorption A2, into a fraction B
5 which is a fraction enriched with ethylene and into a fraction F3 optionally containing the DCE formed in the chlorination reactor then extracted, if it has not previously been extracted, which is recycled to at least one of the absorption steps, optionally after an additional treatment intended to remove the compounds that are heavier than ethane.

10 Advantageously, fraction B contains at most 1%, preferably at most 0.5% and particularly preferably at most 0.2% by volume of hydrogen relative to the total volume of fraction B.

Fraction B is characterized by an ethylene content that is advantageously greater than or equal to 2%, preferably greater than or equal to 3% and
15 particularly preferably greater than or equal to 4% by volume relative to the total volume of fraction B.

Fraction B is characterized by an ethane content that is advantageously less than or equal to 98%, preferably less than or equal to 97% and particularly preferably less than or equal to 96% by volume relative to the total volume of
20 fraction B.

Fraction B advantageously contains at most 0.01%, preferably at most 0.005% and particularly preferably at most 0.001% of compounds comprising at least 3 carbon atoms relative to the total volume of fraction B.

Fraction B is characterized, in addition, by an acetylene content that is
25 advantageously less than or equal to 0.1%, preferably less than or equal to 0.05% and particularly preferably less than or equal to 0.01% by volume relative to the total volume of fraction B.

Fraction B is characterized by a content of sulphur compounds that is advantageously less than or equal to 0.005%, preferably less than or equal to
30 0.002% and particularly preferably less than or equal to 0.001% by volume relative to the total volume of fraction B.

Advantageously, fraction F3 contains at least 80%, preferably at least 85% and particularly preferably at least 90% by weight of the compounds that are heavier than ethane contained in fraction F1 optionally containing fraction F2.

Advantageously, fraction F3 contains at most 0.5%, preferably at most 0.3% and particularly preferably at most 0.1% by weight of ethane relative to the total weight of fraction F3.

Advantageously, fraction F3 contains at most 0.3%, preferably at most 0.1% and particularly preferably at most 0.05% by weight of ethylene relative to the total of weight of fraction F3.

According to step g) of the process according to the invention, fraction B is conveyed to an oxychlorination reactor in which most of the ethylene present in fraction B is converted into 1,2-dichloroethane, the 1,2-dichloroethane obtained is separated from the stream of products derived from the oxychlorination reactor and it is optionally added to the DCE formed in the chlorination reactor.

The oxychlorination reaction is advantageously carried out 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.

Catalysts comprising active elements which are advantageously at least 2 in number, one of which is copper, are preferred. Among the active elements other than copper, mention may be made of alkali metals, alkaline-earth metals, rare-earth metals and metals from the group composed of ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium, platinum and gold. The catalysts 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, 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.

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

The magnesium content, calculated in metal form, is advantageously between 10 and 30 g/kg, preferably between 12 and 25 g/kg and particularly preferably between 15 and 20 g/kg of the 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 particularly preferably between 1 and 15 g/kg of the catalyst.

The Cu/Mg/alkali metal(s) atomic ratios are advantageously 1/0.1-2/0.05-2, preferably 1/0.2-1.5/0.1-1.5 and particularly preferably 1/0.5-1/0.15-1.

Catalysts having a specific surface area measured according to the BET method with nitrogen advantageously comprised between 25 m²/g and 300 m²/g, preferably between 50 and 200 m²/g and particularly preferably between 75 and 175 m²/g, are particularly advantageous.

The catalysts may be used in a fixed bed or in a fluidized bed. This second option is preferred. The oxychlorination process is operated under the range of conditions usually recommended for this reaction. The temperature is advantageously between 150 and 300°C, preferably between 200 and 275°C and most preferably from 215 to 255°C. The pressure is advantageously greater than atmospheric pressure. Values between 2 and 10 bar absolute have given good results. The range between 4 and 7 bar absolute is preferred. This pressure may usefully be adjusted to attain an optimum residence time in the reactor and to keep a constant rate of passage for various speeds of operation. The usual residence times range from 1 to 60 s and preferably from 10 to 40 s.

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 reactants, is preferred.

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

The hydrogen chloride/oxygen ratio used is advantageously between 3 and 6 mol/mol. The ethylene/hydrogen chloride ratio is advantageously between 0.4 and 0.6 mol/mol.

The chlorinated products obtained mainly contain DCE and also small amounts of by-products such as 1,1,2-trichloroethane.

According to step g) of the process according to the invention, the DCE obtained is separated from the stream of products derived from the oxychlorination reactor and is optionally added to the DCE formed in the chlorination reactor.

5 The separation of the DCE obtained from the stream of products derived from the oxychlorination reactor is carried out according to known methods. It is preferably carried out first by condensation. The heat of the oxychlorination reactor is generally recovered in the vapour state which may be used for the separations or for any other use.

10 After exiting from the oxychlorination reactor, the stream of products derived from the reactor, from which the DCE has been extracted, is also advantageously washed to recover the unconverted HCl. This washing operation is advantageously an alkaline washing step. It is preferably followed by a gas/liquid separation step which makes it possible to recover the DCE formed in
15 liquid form and finally to dry the DCE. The gases optionally recycled to the ODH are dried by cooling.

 The expression "is optionally added to the DCE formed in the chlorination reactor" is understood to mean that if the DCE formed in the chlorination reactor is isolated from the stream of products derived from this reactor, on exiting the
20 chlorination reactor or after the desorption step D, the DCE formed in the oxychlorination reactor may or may not be added thereto. Preferably, it is added thereto. If on the other hand, this first DCE is not isolated, the DCE isolated from the stream of products derived from the oxychlorination reactor is advantageously the only stream of DCE recovered.

25 According to optional step h) of the process according to the invention, the stream of products derived from the oxychlorination reactor, from which the DCE has been extracted, optionally containing an additional stream of ethane previously introduced into one of steps b) to g), is optionally recycled to step a) after having been optionally purged of gases and/or after an optional additional
30 treatment in order to eliminate the chlorinated products contained therein.

 The stream of products derived from the oxychlorination reactor, from which the DCE has been extracted, may be recycled to step a) or not, during optional step h). Preferably, the stream of products derived from the oxychlorination reactor, from which the DCE has been extracted, is recycled to
35 step a) during step h).

An additional stream of ethane introduced previously into one of steps b) to g) may therefore be found in this stream recycled to step h).

Thus, in the particular case where only a lean ethane stream, for example having 30 or 40 vol% of ethane, is available, it is advantageous to introduce this stream not into step a) directly but, for example, into the absorption/desorption step e') so that the light gases are extracted therefrom and the residual stream is recycled to the ODH during step h).

Similarly, in the particular case where the stream of ethane available is rich in sulphur compounds, it may be advantageous to introduce this stream not into step a) directly but, for example, into step b) to remove these troublesome compounds therefrom; after having undergone steps c) to g), this stream of ethane is then recycled to the ODH during step h).

The stream of products derived from the oxychlorination reactor, from which the DCE has been extracted, is advantageously characterized by an ethane content that is greater than or equal to 10%, preferably greater than or equal to 20%, particularly preferably greater than or equal to 30% and more particularly preferably greater than or equal to 40% by volume relative to the total volume of said stream.

The stream of products derived from the oxychlorination reactor, from which the DCE has been removed, is advantageously characterized by an ethane content that is less than or equal to 90%, preferably less than or equal to 85%, and particularly preferably less than or equal to 80% by volume relative to the total volume of said stream.

The stream of products derived from the oxychlorination reactor, from which the DCE has been extracted, is advantageously characterized by an ethylene content that is less than or equal to 10%, preferably less than or equal to 5% and particularly preferably less than or equal to 2% by volume relative to the total volume of said stream.

The stream of products derived from the oxychlorination reactor, from which the DCE has been extracted, is advantageously characterized by a hydrogen content that is less than or equal to 10%, preferably less than or equal to 5% and particularly preferably less than or equal to 2% by volume relative to the total volume of said stream.

The stream of products derived from the oxychlorination reactor, from which the DCE has been extracted, is advantageously characterized by a carbon monoxide content that is less than or equal to 20%, preferably less than or equal

to 15% and particularly preferably less than or equal to 10% by volume relative to the total volume of said stream.

The stream of products derived from the oxychlorination reactor, from which the DCE has been extracted, is advantageously characterized by a carbon dioxide content that is less than or equal to 40%, preferably less than or equal to 35% and particularly preferably less than or equal to 30% by volume relative to the total volume of said stream.

The stream of products derived from the oxychlorination reactor, from which the DCE has been extracted, is advantageously characterized by an oxygen content that is less than or equal to 10%, preferably less than or equal to 5% by volume relative to the total volume of said stream.

According to step h) of the preferred process according to the invention, the stream of products derived from the oxychlorination reactor, from which the DCE has been extracted, optionally containing an additional stream of ethane previously introduced into one of steps b) to g), is recycled to step a).

The recycling to step a) is in this case performed after an optional purge of gases and/or after an optional additional treatment in order to eliminate the chlorinated products (notably traces of DCE and/or of other chlorinated products such as ethylene chloride) contained in the considered stream of products. The additional treatment when it takes place, may be performed by using active carbon or an adsorbent.

Either the purge of gases or the additional treatment or both of them may be performed. More preferably, the stream of products is recycled to step a) without being purged of gases and without any additional treatment in order to eliminate the chlorinated products contained in.

Indeed, the recycling of this stream of products to the ODH step a) may be interesting to benefit from the favourable catalytic effect of the chlorinated products on the ODH reaction.

According to a first preferred mode of the process for the manufacture of DCE starting from a stream of ethane, step e) does not take place.

According to this first preferred mode, the process according to the invention is then characterized in that:

- a) the stream of ethane is subjected to a catalytic oxydehydrogenation producing a gas mixture containing ethylene, unconverted ethane, water and secondary constituents;

- 25 -

- b) said gas mixture is optionally washed and dried thus producing a dry gas mixture;
- c) after an optional additional purification step, said dry gas mixture is subjected to an absorption A1 which consists of separating said gas mixture into a fraction enriched with the compounds that are lighter than ethylene containing some of the ethylene (fraction A) and into a fraction F1;
- d) fraction A is conveyed to a chlorination reactor in which most of the ethylene present in fraction A is converted to 1,2-dichloroethane and optionally the 1,2-dichloroethane obtained is separated from the stream of products derived from the chlorination reactor;
- f) fraction F1 is subjected to a desorption D which consists of separating fraction F1 into a fraction enriched with ethylene (fraction B) and into a fraction F3 which, after an additional treatment intended to reduce the concentration of the compounds that are heavier than ethane in fraction F3, is recycled to the absorption A1;
- g) fraction B is conveyed to an oxychlorination reactor in which most of the ethylene present in fraction B is converted into 1,2-dichloroethane, the 1,2-dichloroethane obtained is separated from the stream of products derived from the oxychlorination reactor and is optionally added to the DCE formed in the chlorination reactor; and
- h) the stream of products derived from the oxychlorination reactor, from which the 1,2-dichloroethane has been extracted, is recycled to step a).

According to a second preferred mode of the process for the manufacture of DCE starting from a source of ethane according to the invention, step c) takes place.

According to this second preferred mode, the process according to the invention is then characterized in that:

- a) the stream of ethane is subjected to a catalytic oxydehydrogenation producing a gas mixture containing ethylene, unconverted ethane, water and secondary constituents;
- b) said gas mixture is optionally washed and dried thus producing a dry gas mixture;
- c) after an optional additional purification step, said dry gas mixture is subjected to an absorption A1 which consists of separating said gas mixture into a fraction enriched with the compounds that are lighter than ethylene containing some of the ethylene (fraction A) and into a fraction F1;

- 26 -

- d) fraction A is conveyed to a chlorination reactor in which most of the ethylene present in fraction A is converted to 1,2-dichloroethane and the 1,2-dichloroethane obtained is separated from the stream of products derived from the chlorination reactor;
- 5 e) the stream of products derived from the chlorination reactor, from which the 1,2-dichloroethane has optionally been extracted, is subjected to an absorption A2 which consists of separating said stream into a fraction enriched with ethane F2 which is then conveyed back to fraction F1, and into a fraction enriched with compounds that are lighter than ethane F2';
- 10 f) fraction F1 is subjected to a desorption D which consists of separating fraction F1 into a fraction enriched with ethylene (fraction B) and into a fraction F3 which, after an additional treatment intended to reduce the concentration of the compounds that are heavier than ethane in fraction F3, is recycled to the absorption A1;
- 15 g) fraction B is conveyed to an oxychlorination reactor in which most of the ethylene present in fraction B is converted into 1,2-dichloroethane, the 1,2-dichloroethane obtained is separated from the stream of products derived from the oxychlorination reactor and is optionally added to the DCE formed in the chlorination reactor; and
- 20 h) the stream of products derived from the oxychlorination reactor, from which the 1,2-dichloroethane has been extracted, is recycled to step a).

The first preferred mode of the process according to the invention is particularly preferred to the second.

25 The DCE obtained by chlorination and by oxychlorination of ethylene may then be converted into VC.

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 characterized in that:

- 30 a) a stream of ethane is subjected to a catalytic oxydehydrogenation producing a gas mixture containing ethylene, unconverted ethane, water and secondary constituents;
- b) said gas mixture is optionally washed and dried thus producing a dry gas mixture;
- 35 c) after an optional additional purification step, said dry gas mixture is subjected to an absorption A1 which consists of separating said gas mixture into a

fraction enriched with the compounds that are lighter than ethylene containing some of the ethylene (fraction A) and into a fraction F1;

- d) fraction A is conveyed to a chlorination reactor in which most of the ethylene present in fraction A is converted to 1,2-dichloroethane and optionally the 1,2-dichloroethane obtained is separated from the stream of products derived from the chlorination reactor;
- e) optionally the stream of products derived from the chlorination reactor, from which the 1,2-dichloroethane has optionally been extracted, is subjected to an absorption A2 which consists of separating said stream into a fraction enriched with ethane F2 which is then conveyed back to fraction F1, and into a fraction enriched with compounds that are lighter than ethane F2';
- f) fraction F1, optionally containing fraction F2 recovered in step e) of absorption A2, is subjected to a desorption D which consists of separating fraction F1 into a fraction enriched with ethylene (fraction B) and into a fraction F3, optionally containing the 1,2-dichloroethane formed in the chlorination reactor then extracted if it has not been extracted previously, which is recycled to at least one of the absorption steps, optionally after an additional treatment intended to reduce the concentration of compounds that are heavier than ethane in fraction F3;
- g) fraction B is conveyed to an oxychlorination reactor in which most of the ethylene present in fraction B is converted into 1,2-dichloroethane, the 1,2-dichloroethane obtained is separated from the stream of products derived from the oxychlorination reactor and is optionally added to the 1,2-dichloroethane formed in the chlorination reactor;
- h) the stream of products derived from the oxychlorination reactor, from which the 1,2-dichloroethane has been extracted, optionally containing an additional stream of ethane previously introduced in one of steps b) to g), is optionally recycled to step a) after having been optionally purged of gases and/or after an optional additional treatment in order to eliminate the chlorinated products contained therein; and
- i) the 1,2-dichloroethane obtained is subjected to a pyrolysis thus producing VC.

The particular conditions and preferences defined for the process for the manufacture of DCE according to the invention apply to the process for the manufacture of VC according to the invention.

The conditions under which the pyrolysis may be carried out are known to a person skilled in the art. This pyrolysis is advantageously achieved by a

- 28 -

reaction in the gas phase in a tube furnace. The usual pyrolysis temperatures extend 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 seconds with a preference for the range of 5 to 25 seconds. The conversion rate of the DCE is advantageously limited to 45 to 75% in order to limit the formation of by-products and fouling of the furnace pipes. The following steps make it possible, using any known device, to collect the purified VC and the hydrogen chloride to be upgraded preferably in the oxychlorination. Following purification, the unconverted DCE is advantageously reconveyed to the pyrolysis furnace.

10 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 PVC characterized in that:

- 15 a) a stream of ethane is subjected to a catalytic oxydehydrogenation producing a gas mixture containing ethylene, unconverted ethane, water and secondary constituents;
- b) said gas mixture is optionally washed and dried thus producing a dry gas mixture;
- c) after an optional additional purification step, said dry gas mixture is subjected to an absorption A1 which consists of separating said gas mixture into a fraction enriched with the compounds that are lighter than ethylene containing some of the ethylene (fraction A) and into a fraction F1;
- 20 d) fraction A is conveyed to a chlorination reactor in which most of the ethylene present in fraction A is converted to 1,2-dichloroethane and optionally the 1,2-dichloroethane obtained is separated from the stream of products derived from the chlorination reactor;
- 25 e) optionally the stream of products derived from the chlorination reactor, from which the 1,2-dichloroethane has optionally been extracted, is subjected to an absorption A2 which consists of separating said stream into a fraction enriched with ethane F2 which is then conveyed back to fraction F1, and into a fraction enriched with compounds that are lighter than ethane F2';
- 30 f) fraction F1, optionally containing fraction F2 recovered in step e) of absorption A2, is subjected to a desorption D which consists of separating fraction F1 into a fraction enriched with ethylene (fraction B) and into a fraction F3, optionally containing the 1,2-dichloroethane formed in the chlorination reactor then extracted if it has not been extracted previously,
- 35 which is recycled to at least one of the absorption steps, optionally after an

additional treatment intended to reduce the concentration of compounds that are heavier than ethane in fraction F3;

- g) fraction B is conveyed to an oxychlorination reactor in which most of the ethylene present in fraction B is converted into 1,2-dichloroethane, the 1,2-dichloroethane obtained is separated from the stream of products derived from the oxychlorination reactor and is optionally added to the 1,2-dichloroethane formed in the chlorination reactor;
- h) the stream of products derived from the oxychlorination reactor, from which the 1,2-dichloroethane has been extracted, optionally containing an additional stream of ethane previously introduced in one of steps b) to g), is optionally recycled to step a) after having been optionally purged of gases and/or after an optional additional treatment in order to eliminate the chlorinated products contained therein;
- i) the 1,2-dichloroethane obtained is subjected to a pyrolysis thus producing VC; and
- j) the VC is polymerized to produce PVC.

The particular conditions and preferences defined for the process for the manufacture of DCE and the process for the manufacture of VC according to the invention apply to the process for the manufacture of PVC according to the invention.

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

The expression "aqueous dispersion polymerization" is understood to mean radical polymerization in aqueous suspension and also radical polymerization in aqueous emulsion and polymerization in aqueous micro suspension.

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

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

The expression "polymerization in aqueous micro suspension", also called polymerization in homogenized aqueous dispersion, is understood to mean any radical polymerization process in which oil-soluble initiators are

used and an emulsion of monomer droplets is prepared by virtue of a powerful mechanical stirring and the presence of emulsifiers.

5 In relation to a similarly simplified thermal cracking process, the process according to the invention making use of an ODH step has the advantage of combining an endothermic step (ethane converted into ethylene) with an exothermic water production step, of taking place at a moderate temperature and of avoiding having to provide the heat of reaction at a high temperature.

10 The process according to the invention also has the advantage of making it possible to recycle the stream of products derived from the oxychlorination, from which the DCE has been extracted, to the ODH step, thus ensuring an increased conversion of ethane into ethylene. Furthermore, given the moderate temperature of the ODH relative to thermal cracking, even if this recycled stream contains traces of chlorinated organic products such as DCE, their presence does not cause material behaviour and corrosion problems as occur in the case of thermal cracking above 800°C. The presence of chlorinated products may furthermore be
15 advantageous in so far as it allows an increase of the efficiency of the ODH reaction.

20 The process according to the invention has the advantage of not generating compounds comprising at least 3 carbon atoms in troublesome amounts, these compounds generally being responsible for a certain inhibition during the pyrolysis of the DCE. This inhibition is due to the formation of derivatives such as 1,2-dichloropropane and monochloropropenes. Their aptitude for forming stable allyl radicals explains their powerful inhibitory effect on the pyrolysis of DCE which is carried out by the radical route. The formation of these by-
25 products containing 3 carbon atoms and heavier by-products furthermore constitutes an unnecessary consumption of reactants in the oxychlorination and in the chlorination, or generates costs for destroying them. Furthermore, these heavy compounds contribute to the soiling of the columns and evaporators.

30 Since the ODH reaction takes place at a lower temperature than thermal cracking, the process according to the invention is advantageously characterized, in addition, by the fact that the formation of heavy compounds by oligomerization is much lower.

35 The process according to the invention making use of an ODH step also has the advantage of limiting the conversion by passing to the ODH without having to resort to expensive separations such as those that require an ethylene distillation.

Another 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 ranging from the hydrocarbon source - namely ethane - up to the polymer obtained starting from the monomer manufactured.

5 The second variant of the process according to the invention, according to which the ODH takes place at temperatures less than or equal to 650°C, has the advantage of generating very small amounts of hydrogen, responsible for numerous drawbacks.

10 The first preferred mode of the process according to the invention will now be illustrated with reference to the drawing accompanying the present description. This drawing consists of the appended Figure 1, schematically representing an embodiment of the process for the manufacture of DCE according to the invention.

15 A source of ethane 1 and a source of oxygen 2 are introduced into the reactor 3 in order to be subjected to an ODH therein. The gas mixture containing ethylene, unconverted ethane, water and secondary constituent 4 produced during the ODH step is subjected to washing and drying in 5 to remove by-products as well as water (6) therefrom. After an optional additional purification step, the dry gas mixture formed 7 is then conveyed to an absorption column 8
20 equipped with a condenser. Washing agent from the desorption column 9 is introduced into the absorption column 8 via the line 10, after having been cooled and repressurized respectively in the exchangers 11 and 11' and the pump 12. Fresh washing agent is added via the line 13 to the washing agent from column 9 and a purge 13bis which conveys the washing agent towards an additional
25 treatment (not shown) intended to reduce the concentration of the compounds that are heavier than ethane in the washing agent so that it is then reconveyed to the line 10.

30 After passing into column 8, the dry gas mixture 7 is separated into the fraction 14 exiting from the top of column 8 and into the fraction 15 exiting from the bottom of column 8. Fraction 14, enriched with the compounds that are lighter than ethylene containing some of the ethylene, is conveyed to a chlorination sector 16 comprising the chlorination reactor supplied with chlorine 17 and the equipment necessary for the separation of the 1,2-dichloroethane formed 18, particularly by condensation and gas/liquid separation, from the
35 stream of products derived from the chlorination reactor and eliminating the

residual gases 18bis non converted in the chlorination, among which hydrogen, which may be valorised thermally, chemically or hydraulically.

Fraction 15 comprising DCE enriched with ethylene is then introduced into the desorption column 9 after having been reheated in the exchanger 16'.

5 After passing into the desorption column 9 equipped with a bottom reboiler and an overhead condenser, fraction 15 is separated into fraction 19 exiting from the top of column 9 and into fraction 20 exiting from the bottom of column 9. Fraction 19, being characterized by a very low hydrogen content, is conveyed to the ethylene oxychlorination unit 21 supplied with oxygen 22 and with hydrogen
10 chloride 23. Fraction 20 mainly containing DCE is reconveyed to the column 8 via the line 10 as explained above. The exchangers 11 and 16' are coupled together with a view to saving energy.

The stream of products 25 derived from the oxychlorination reactor is separated in 21bis in DCE 24 accompanied by liquefied by-products among
15 which water, by condensation followed by washing and gas/liquid separation. The stream of products 26 derived from the oxychlorination reactor from which has been extracted the DCE 24 is then recycled to the reactor 3.

The second preferred mode of the process according to the invention will now be illustrated with reference to the drawing accompanying the present
20 description. This drawing consists of the appended Figure 2, schematically representing an embodiment of the process for the manufacture of DCE according to the invention.

A source of ethane 1 and a source of oxygen 2 are introduced into the reactor 3 in order to be subjected to an ODH therein. The gas mixture containing
25 ethylene, unconverted ethane, water and secondary constituent 4 produced during the ODH step is subjected to washing and drying in 5 in order to remove by-products as well as water (6) therefrom. After an optional additional purification step, the dry gas mixture formed 7 is then conveyed to an absorption column 8 equipped with a condenser. Washing agent from the desorption column
30 9 is introduced into the absorption column 8 via the line 10, after having been cooled and repressurized respectively in the exchangers 11 and 11' and the pump 12. Fresh washing agent is added via the line 13 to the washing agent from column 9 and a purge 13bis which conveys the washing agent to an additional treatment (not shown) intended to reduce the concentration of the compounds
35 that are heavier than ethane in the washing agent so that it is then reconveyed to the line 10.

- 33 -

After passing into column 8, the dry gas mixture 7 is separated into the fraction 14 exiting from the top of column 8 and into the fraction 15 exiting from the bottom of column 8. Fraction 14, enriched with the compounds that are lighter than ethylene containing some of the ethylene, is conveyed to a
5 chlorination sector 16 comprising the chlorination reactor supplied with chlorine 17 and the equipment necessary for the separation of the 1,2-dichloroethane formed 18, particularly by condensation and gas/liquid separation, from the stream of products derived from the chlorination reactor.

10 The stream of products 26 derived from the chlorination sector, from which the 1,2-dichloroethane has been extracted, is conveyed into an absorption column 27 equipped with a condenser and supplied with washing agent 28 where it is separated into a fraction enriched with ethane 29 reconveyed to the fraction 15 and into a fraction enriched with compounds that are lighter than ethane 30 which may be valorised thermally, chemically or hydraulically.

15 Fraction 15 comprising DCE enriched with ethylene is then introduced into the desorption column 9 after having been reheated in the exchanger 16'.

After passing into the desorption column 9 equipped with a bottom reboiler and an overhead condenser, fraction 15 is separated into fraction 19 exiting from the top of column 9 and into fraction 20 exiting from the bottom of column 9.
20 Fraction 19, being characterized by a very low hydrogen content, is conveyed to the ethylene oxychlorination unit 21 supplied with oxygen 22 and with hydrogen chloride 23. Fraction 20 mainly containing DCE is reconveyed to column 8 via the line 10 as explained above. The exchangers 11 and 16' are coupled together with a view to saving energy.

25 The stream of products 25 derived from the oxychlorination reactor is separated in 21bis in DCE 24 accompanied by liquefied by-products among which water, by condensation followed by washing and gas/liquid separation. The stream of products 31 derived from the oxychlorination reactor from which has been extracted the DCE 24 is then recycled to the reactor 3.

CLAIMS

1 – Process for the manufacture of 1,2-dichloroethane starting from a stream of ethane according to which:

- 5 a) the stream of ethane is subjected to a catalytic oxydehydrogenation producing a gas mixture containing ethylene, unconverted ethane, water and secondary constituents;
- b) said gas mixture is optionally washed and dried thus producing a dry gas mixture;
- 10 c) after an optional additional purification step, said dry gas mixture is subjected to an absorption A1 which consists of separating said gas mixture into a fraction enriched with the compounds that are lighter than ethylene containing some of the ethylene (fraction A) and into a fraction F1;
- d) fraction A is conveyed to a chlorination reactor in which most of the ethylene present in fraction A is converted to 1,2-dichloroethane and optionally the
15 1,2-dichloroethane obtained is separated from the stream of products derived from the chlorination reactor;
- e) optionally the stream of products derived from the chlorination reactor, from which the 1,2-dichloroethane has optionally been extracted, is subjected to an absorption A2 which consists of separating said stream into a fraction
20 enriched with ethane F2 which is then conveyed back to fraction F1, and into a fraction enriched with compounds that are lighter than ethane F2';
- f) fraction F1, optionally containing fraction F2 recovered in step e) of absorption A2, is subjected to a desorption D which consists of separating
25 fraction F1 into a fraction enriched with ethylene (fraction B) and into a fraction F3, optionally containing the 1,2-dichloroethane formed in the chlorination reactor then extracted if it has not been extracted previously, which is recycled to at least one of the absorption steps, optionally after an additional treatment intended to reduce the concentration of compounds that are heavier than ethane in fraction F3;

- 35 -

- g) fraction B is conveyed to an oxychlorination reactor in which most of the ethylene present in fraction B is converted into 1,2-dichloroethane, the 1,2-dichloroethane obtained is separated from the stream of products derived from the oxychlorination reactor and is optionally added to the 1,2-dichloroethane formed in the chlorination reactor; and
- h) the stream of products derived from the oxychlorination reactor, from which the 1,2-dichloroethane has been extracted, optionally containing an additional stream of ethane previously introduced in one of steps b) to g), is optionally recycled to step a) after having been optionally purged of gases and/or after an optional treatment in order to eliminate the chlorinated products contained therein.
- 2 – Process according to Claim 1, characterized in that the source of ethane contains at least 80 vol% of ethane.
- 3 – Process according to Claim 1, characterized in that the source of ethane contains at least 98 vol% of ethane.
- 4 – Process according to Claim 1, characterized in that the catalytic oxydehydrogenation from step a) takes place at a temperature less than or equal to 650°C.
- 5 – Process according to Claim 1, characterized in that during step b), said gas mixture is washed then dried, thus producing a dry gas mixture.
- 6 – Process according to Claim 1, characterized in that during step c) of absorption A1, the dry gas mixture is brought into contact with a washing agent containing 1,2-dichloroethane.
- 7 – Process according to Claim 1, characterized in that fraction A contains at least 70 wt% of the compounds that are lighter than ethylene contained in the dry gas mixture.
- 8 – Process according to Claim 1, according to which fraction B is characterized by an ethylene content greater than or equal to 2 vol% relative to the volume of fraction B.

- 36 -

9 – Process according to Claim 1, characterized in that step e) does not take place.

10 – Process for manufacturing vinyl chloride according to which:

- 5 a) a stream of ethane is subjected to a catalytic oxydhydrogenation producing a gas mixture containing ethylene, unconverted ethane, water and secondary constituents;
- b) said gas mixture is optionally washed and dried thus producing a dry gas mixture;
- 10 c) after an optional additional purification step, said dry gas mixture is subjected to an absorption A1 which consists of separating said gas mixture into a fraction enriched with the compounds that are lighter than ethylene containing some of the ethylene (fraction A) and into a fraction F1;
- d) fraction A is conveyed to a chlorination reactor in which most of the ethylene present in fraction A is converted to 1,2-dichloroethane and optionally the 1,2-dichloroethane obtained is separated from the stream of products derived from the chlorination reactor;
- 15 e) optionally the stream of products derived from the chlorination reactor, from which the 1,2-dichloroethane has optionally been extracted, is subjected to an absorption A2 which consists of separating said stream into a fraction enriched with ethane F2 which is then conveyed back to fraction F1, and into a fraction enriched with compounds that are lighter than ethane F2';
- 20 f) fraction F1, optionally containing fraction F2 recovered in step e) of absorption A2, is subjected to a desorption D which consists of separating fraction F1 into a fraction enriched with ethylene (fraction B) and into a fraction F3, optionally containing the 1,2-dichloroethane formed in the chlorination reactor then extracted if it has not been extracted previously, which is recycled to at least one of the absorption steps, optionally after an additional treatment intended to reduce the concentration of compounds that are heavier than ethane in fraction F3;
- 25 g) fraction B is conveyed to an oxychlorination reactor in which most of the ethylene present in fraction B is converted into 1,2-dichloroethane, the 1,2-
- 30

- 37 -

dichloroethane obtained is separated from the stream of products derived from the oxychlorination reactor and is optionally added to the 1,2-dichloroethane formed in the chlorination reactor;

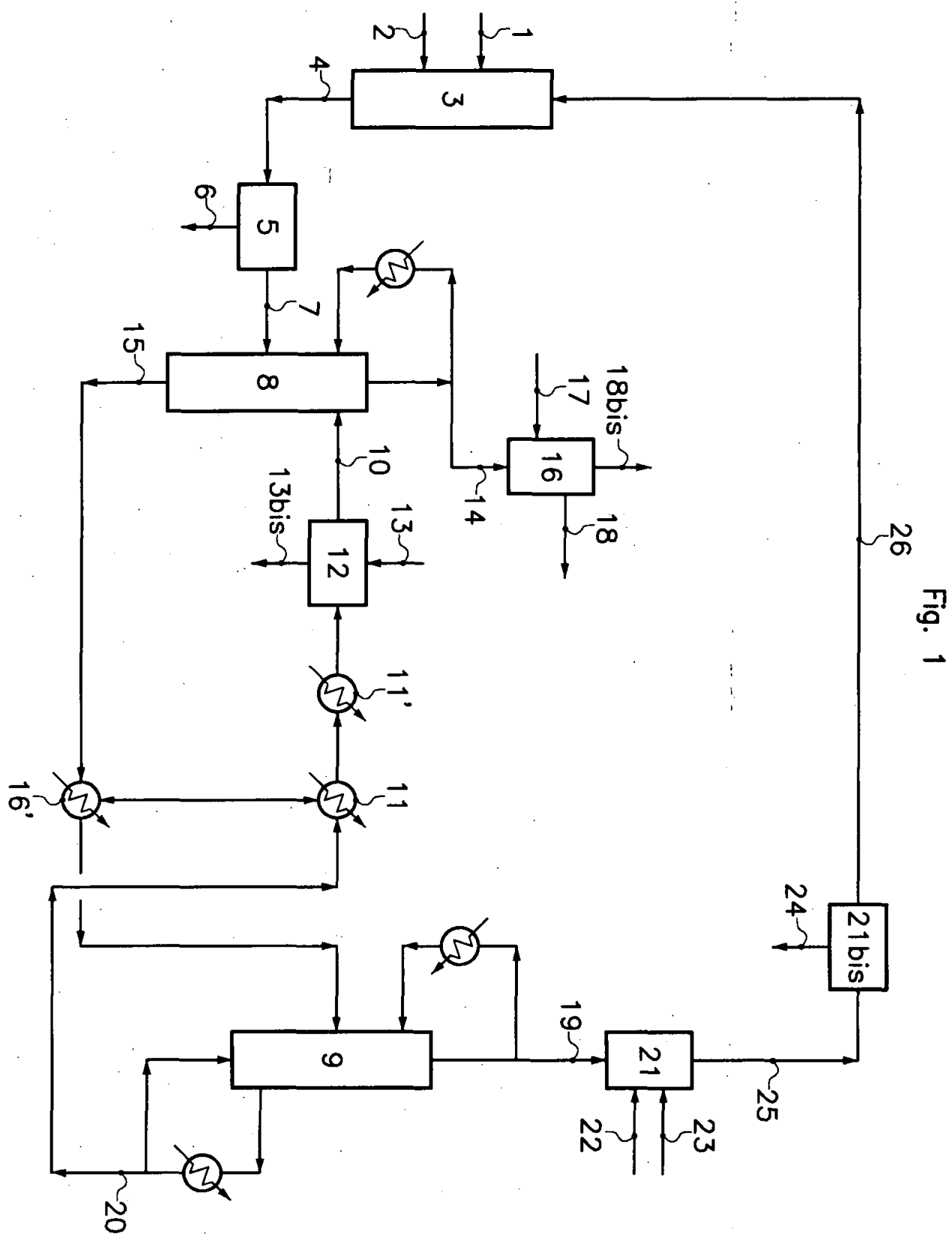
- 5 h) the stream of products derived from the oxychlorination reactor, from which the 1,2-dichloroethane has been extracted, optionally containing an additional stream of ethane previously introduced in one of steps b) to g), is optionally recycled to step a) after having been optionally purged of gases and/or after an optional treatment in order to eliminate the chlorinated products contained therein; and
- 10 i) the 1,2-dichloroethane obtained is subjected to a pyrolysis thus producing VC.

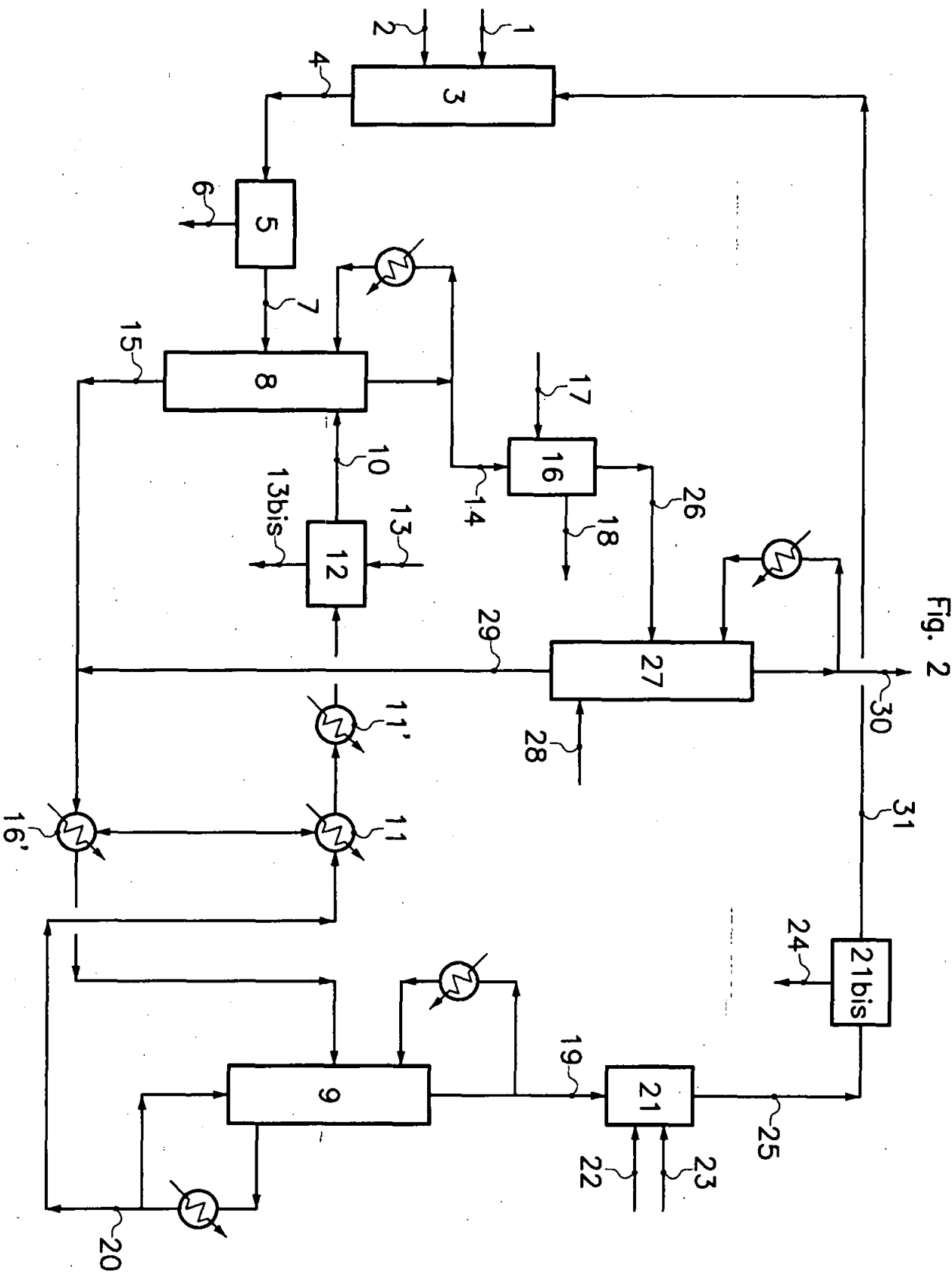
11 – Process for the manufacture of polyvinyl chloride according to which:

- a) a stream of ethane is subjected to a catalytic oxydehydrogenation producing a gas mixture containing ethylene, unconverted ethane, water and secondary constituents;
- 15 b) said gas mixture is optionally washed and dried thus producing a dry gas mixture;
- c) after an optional additional purification step, said dry gas mixture is subjected to an absorption A1 which consists of separating said gas mixture into a fraction enriched with the compounds that are lighter than ethylene containing some of the ethylene (fraction A) and into a fraction F1;
- 20 d) fraction A is conveyed to a chlorination reactor in which most of the ethylene present in fraction A is converted to 1,2-dichloroethane and optionally the 1,2-dichloroethane obtained is separated from the stream of products derived from the chlorination reactor;
- 25 e) optionally the stream of products derived from the chlorination reactor, from which the 1,2-dichloroethane has optionally been extracted, is subjected to an absorption A2 which consists of separating said stream into a fraction enriched with ethane F2 which is then conveyed back to fraction F1, and into a fraction enriched with compounds that are lighter than ethane F2';

- 38 -

- 5 f) fraction F1, optionally containing fraction F2 recovered in step e) of absorption A2, is subjected to a desorption D which consists of separating fraction F1 into a fraction enriched with ethylene (fraction B) and into a fraction F3, optionally containing the 1,2-dichloroethane formed in the chlorination reactor then extracted if it has not been extracted previously, which is recycled to at least one of the absorption steps, optionally after an additional treatment intended to reduce the concentration of compounds that are heavier than ethane in fraction F3;
- 10 g) fraction B is conveyed to an oxychlorination reactor in which most of the ethylene present in fraction B is converted into 1,2-dichloroethane, the 1,2-dichloroethane obtained is separated from the stream of products derived from the oxychlorination reactor and is optionally added to the 1,2-dichloroethane formed in the chlorination reactor;
- 15 h) the stream of products derived from the oxychlorination reactor, from which the 1,2-dichloroethane has been extracted, optionally containing an additional stream of ethane previously introduced in one of steps b) to g), is optionally recycled to step a) after having been optionally purged of gases and/or after an optional treatment in order to eliminate the chlorinated products contained therein;
- 20 i) the 1,2-dichloroethane obtained is subjected to a pyrolysis thus producing VC; and
- j) the VC is polymerized to produce PVC.





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/056264

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C17/02 C07C19/045

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

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, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 03/048088 A (BASF AG [DE]; HARTH KLAUS [DE]; SCHINDLER GOETZ-PETER [DE]; WALSDORFF) 12 June 2003 (2003-06-12) cited in the application claims 1,5,13	1,10,11
A	WO 00/26164 A (SOLVAY [BE]; STREBELLE MICHEL [BE]; PETITJEAN ANDRE [BE]) 11 May 2000 (2000-05-11) cited in the application claims 1-7	1,10,11

☐ 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
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 August 2007

Date of mailing of the international search report

30/08/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Menchaca, Roberto

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/056264

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03048088	A	12-06-2003	AT 321745 T	15-04-2006
			AU 2002365634 A1	17-06-2003
			CN 1599705 A	23-03-2005
			DE 10159615 A1	12-06-2003
			EP 1453778 A1	08-09-2004
			JP 2005511670 T	28-04-2005
			US 2004267063 A1	30-12-2004
WO 0026164	A	11-05-2000	AU 1155400 A	22-05-2000
			BE 1013616 A3	07-05-2002

PROCESO DE ELABORACIÓN DE 1,2-DICLOROETANO

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

El DCE se prepara habitualmente por oxidación de etileno usando cloruro de hidrógeno (HCl) y una fuente de oxígeno o por cloración directa del etileno usando cloro. La deshidrocloración de DCE por pirólisis da como resultado entonces la producción de VC con liberación de HCl. La oxidación y cloración se efectúan generalmente en paralelo y el HCl producido en la pirólisis se usa en la oxidación.

Hasta la fecha, en la elaboración de DCE generalmente se utiliza etileno con una pureza mayor al 99,8%. Este etileno de gran pureza se obtiene por medio de craqueo térmico de diversos productos del petróleo, seguido por numerosas operaciones de separación complejas y costosas con el fin de aislar el etileno de los demás productos del craqueo y obtener un producto de una pureza muy alta.

Dado el elevado costo ligado a la producción de etileno de tan alta pureza y también la ventaja que se podría prever en un proceso de elaboración de VC por DCE en regiones favorables que no tienen la capacidad de acceder fácilmente al etileno, se han contemplado diversos procesos para la elaboración de DCE, con etileno, que presentan una pureza menor que 99,8%. Estos procesos tienen la ventaja de reducir los costos al simplificar el transcurso de separación de los productos resultantes del craqueo de los productos de petróleo y así dejar de lado las separaciones complejas que no representan ningún beneficio para la elaboración de DCE.

Por consiguiente, se prevén diversos procesos para la elaboración de DCE, comenzando con etileno, que tiene una pureza menor que 99,8% producido mediante un craqueo simplificado de etano.

Por ejemplo, en la Solicitud de Patente WO 00/26164 se describe un proceso de elaboración de DCE por cloración de etileno obtenido por craqueo simplificado de etano, donde la cloración tiene lugar en presencia de las impurezas obtenidas durante el craqueo de etano sin ninguna purificación adicional.

En la propia Solicitud de Patente WO 03/48088 se describe un proceso de elaboración de DCE por deshidrogenación de etano que da lugar a la formación de una fracción que comprende etano, etileno e impurezas que incluyen hidrógeno, donde dicha fracción luego es sometida a cloración y/u oxiclорación.

Estos procesos tienen la desventaja que el etileno obtenido no se puede usar para un proceso combinado de cloración/oxiclорación del etileno dado que el etileno contiene impurezas cuya presencia durante la reacción de oxiclорación podría causar problemas operativos, principalmente por envenenamiento del catalizador por productos pesados y una conversión costosa del hidrógeno presente en el sistema. Esta conversión de hidrógeno consumiría el oxígeno de gran pureza que sería sacrificado entonces para una reacción indeseada y podría liberar mucho calor de reacción durante la conversión de hidrógeno en agua. Esta conversión limitaría entonces la capacidad del reactor de oxiclорación, generalmente ligado a la capacidad de intercambio de calor. En consecuencia, debe realizarse una inversión bastante elevada para garantizar la superficie de intercambio de calor y por lo tanto el volumen del reactor, debido a la presencia de hidrógeno en la mezcla.

La opción de quemar el hidrógeno en un reactor separado, que se describe en la Solicitud WO 03/48088, no resuelve la dificultad ya que requiere una gran cantidad de oxígeno, una cantidad estequiométrica con relación al hidrógeno, y también una gran área superficial de intercambio para eliminar este calor de combustión. En consecuencia, presenta un consumo de etileno significativo y puede tener problemas ligados a la seguridad. Finalmente, la eliminación del agua formada conlleva al aumento de los costos de producción.

También se conocen procesos en los cuales se obtiene VC por oxiclación de etano y no de etileno. Tales procesos no han encontrado su aplicación industrial hasta el momento, ya que como son conducidos a temperaturas altas, dan como resultado una selectividad mediocre con pérdida de los reactivos usado y el costo de la separación y destrucción de los productos secundarios y también se caracterizan por problemas con el comportamiento del material en un medio de oxiclación corrosivo. Finalmente, es común observar problemas ligados al comportamiento de los catalizadores usados debido a una vaporización gradual de sus constituyentes y también ligados a la deposición de estos constituyentes sobre la superficie fría del empaquetado del intercambiador.

Un objeto de la presente invención provee un proceso, que emplea etileno, con una pureza menor que 99,8% que tiene la ventaja de reducir los costos ligados a la producción de etileno de mayor pureza y la ventaja de evitar los problemas mencionados precedentemente.

A tal efecto, la invención se relaciona con un proceso para la elaboración de DCE comenzando a partir de un flujo de etano según el cual:

a) el flujo de etano es sometido a una oxideshidrogenación catalítica que produce una mezcla de gases que contiene etileno, etano no convertido,

agua y constituyentes secundarios;

b) dicha mezcla de gases opcionalmente se lava y se seca, produciendo así una mezcla de gases seca;

c) después de una etapa de purificación opcional adicional, dicha mezcla de gases seca es sometida a una absorción A1 que consiste en la separación de dicha mezcla de gases en una fracción enriquecida con los compuestos que son más livianos que etileno que contienen algo del etileno (fracción A) y en una fracción F1;

d) la fracción A es desviada hacia un reactor de cloración en el cual la mayor parte del etileno presente en la fracción A es convertida en 1,2-dicloroetano y, opcionalmente, el 1,2-dicloroetano obtenido es separado del flujo de productos derivado del reactor de cloración;

e) opcionalmente, el flujo de productos derivado del reactor de cloración, del cual se ha extraído opcionalmente el 1,2-dicloroetano, es sometido a una absorción A2 que consiste en la separación de dicho flujo en una fracción enriquecida con etano F2 que luego es enviada nuevamente a la fracción F1, y en una fracción enriquecida con compuestos que son más livianos que el etano F2';

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

la fracción F3;

g) la fracción B es desviada hacia un reactor de oxidación en el cual la mayor parte del etileno presente en la fracción B es convertido en 1,2-dicloroetano, el 1,2-dicloroetano obtenido es separado del flujo de productos derivado del reactor de oxidación y opcionalmente se agrega al 1,2-dicloroetano formado en el reactor de cloración; y

el flujo de productos derivado del reactor de oxidación, del cual se ha extraído el 1,2-dicloroetano, que opcionalmente contiene un flujo de etano adicional introducido previamente en una de las etapas b) a g), es reciclado opcionalmente hacia la etapa a) opcionalmente después de haber purgado los gases y/o después de un tratamiento opcional con el fin de eliminar los productos clorados contenidos en el mismo;

De acuerdo con la etapa a) del proceso de acuerdo con la invención, el flujo de etano es sometido a una oxidación catalítica que produce una mezcla de gases que contiene etileno, etano no convertido, agua y constituyentes secundarios.

El flujo de etano sometido a la oxidación catalítica puede, o no, ser químicamente puro. El flujo de etano usado puede contener hasta un 70% en volumen de otros gases, tales como metano, hidrógeno, etileno, oxígeno, nitrógeno y óxidos de carbono.

El flujo de etano usado contiene ventajosamente al menos un 80% en volumen, preferentemente al menos un 90% en volumen, con particular preferencia al menos un 95% en volumen y con mayor preferencia al menos un 98% en volumen de etano. Si fuera necesario, se puede separar al etano de los compuestos secundarios que tienen un punto de ebullición más alto en cualquier dispositivo conocido, por ejemplo por absorción, extracción, difusión o

destilación.

El flujo de etano sometido a la oxideshidrogenación catalítica puede ser una fuente de etano disponible en el mercado, pero también puede ser un flujo de productos derivados del reactor de oxiclорación, del cual se ha extraído el 1,2-dicloro-etano, que opcionalmente contiene un flujo de etano adicional que se agrega en uno de los pasos b) a a) y se recicla al paso h), o una mezcla de ambos.

El término "oxideshidrogenación catalítica (ODH)", también conocida como deshidrogenación oxidativa catalítica, significa una oxidación parcial de etano por oxígeno en presencia de un catalizador.

Dicha ODH puede tener lugar ya sea a una temperatura superior a 650°C hasta 800°C, inferior al rango de temperaturas de craqueo térmico o a una temperatura menor que o igual a 650°C.

La presión a la cual tiene lugar la etapa a) es ventajosamente de al menos 1, preferentemente al menos 1,5 y con particular preferencia al menos 2 bar absoluto. Ventajosamente es de a lo sumo 16, preferentemente a lo sumo 11 y con particular preferencia a lo sumo 6 bar absoluto.

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

volumen de oxígeno.

La cantidad de oxígeno introducida, basado en la cantidad de etano, comprende ventajosamente entre 0,001 y 1 mol/mol, preferentemente entre 0,005 y 0,5 mol/mol y con particular preferencia entre 0,05 y 0,3 mol/mol.

La ODH se puede efectuar en cualquier dispositivo conocido. Ventajosamente, la ODH puede llevarse a cabo en un reactor o en una serie de reactores de lecho fijo con uno o más lechos, entre los cuales puede realizarse una etapa de condicionamiento térmico, o en un reactor o serie de reactores de lecho fluidizado, preferentemente adiabáticos o con control de temperatura empleando un fluido auxiliar dentro del reactor (reactor multitubular o intercambiador de calor inmerso en el lecho catalítico) o fuera del mismo. Los reactivos se pueden mezclar antes de su agregado a la zona de reacción. Uno o más reactivos también pueden agregarse de manera diferente, por ejemplo entre los lechos de un reactor de múltiples lechos. El reactor puede hallarse equipado con medios de precalentamiento y con cualquier elemento necesario para controlar la temperatura de la reacción. Un intercambiador cruzado permite ventajosamente recuperar el calor de los productos formados para recalentar los productos entrantes.

Se pueden emplear diversos sistemas catalíticos para realizar la ODH de acuerdo con la invención.

Así, deben mencionarse los catalizadores basados en óxidos de metales alcalino-térreos, tal como, por ejemplo, los catalizadores de Li/MgO que generalmente operan a temperaturas superiores a los 600°C. Se deben mencionar además los catalizadores a base de níquel (Ni). Los catalizadores que contienen molibdeno (Mo) y/o vanadio (V) presentan una ventaja particular. Dichos catalizadores consisten generalmente en óxidos de los elementos

mencionados. Contienen ventajosamente, además, otros elementos, tales como, por ejemplo Cr, Mn, Nb, Ta, Te, Ti, P, Sb, Bi, Zr, Ni, Ce, Al, Ca o W.

Los catalizadores basados en vanadio (V) son más particularmente ventajosos.

Son preferidos los óxidos mixtos que contienen V y al menos un elemento elegido entre Mo, W, Nb, Ta, Te, Ti, P, Sb, Bi, Zr, Ni, Ce, Al y Ca.

Los óxidos mixtos que contienen tanto Mo y V, W y V o Mo, W y V son particularmente preferidos.

Entre aquellos que contienen Mo y V, pueden mencionarse Mo-V-O, Mo-V-Zr-O, Mo-V-Ta-Sb-Zr-O, Mo-V-Ta-Sb-O, Mo-V-Nb-Te-O, Mo-V-Nb-Bi-Ni-O, Mo-V-Nb-Bi-O, Mo-V-Nb-Ni-O, Mo-V-Nb-Sb-Ca-O, Mo-V-Ta-Al-O, Mo-V-Ta-O, Mo-V-Al-O, Mo-V-Sb-O, Mo-V-Nb-O y Mo-V-Nb-Sb.

Entre aquellos que contienen W y V, pueden mencionarse W-V-O, W-V-Nb-O y W-V-Ta-O.

Entre aquellos que contienen Mo, W y V, pueden mencionarse Mo-W-V-Ta-Te-Ti-P-Ni-Ce-O, Mo-W-V-Ta-Te-Ti-P-O, Mo-W-V-Te-Ti-P-Ce-O, Mo-W-V-Te-Ti-P-Ni-O, Mo-W-V-Te-Ti-P-O, Mo-W-V-Te-Ti-O, Mo-W-V-Te-P-O, Mo-W-V-Te-O, Mo-W-V-Ta-Te-Ti-P-Ni-Ce-O, Mo-W-V-Ta-Te-Ti-P-O, Mo-W-V-Te-Ti-P-Ce-O, Mo-W-V-Te-Ti-P-Ni-O, Mo-W-V-Te-Ti-P-O, Mo-W-V-Te-Ti-O, Mo-W-V-Te-P-O, Mo-W-V-Te-O, Mo-W-V-Nb-O, Mo-W-V-Sb-O, Mo-W-V-Ti-Sb-Bi-O, Mo-W-V-Ti-Sb-O, Mo-W-V-Sb-Bi-O, Mo-W-V-Zr-O, Mo-W-V-Nb-Ta-O, Mo-W-V-Nb-O y Mo-W-V-O.

También pueden emplearse los catalizadores de Ta-Ni-O, Nb-Ni-O y Nb-Ta-Ni-O.

Los catalizadores empleados para la ODH pueden encontrarse, o no, sobre un soporte. En caso de que se encuentren sobre un soporte, dicho

soporte que posiblemente puede emplearse comprende silica, alúmina, óxido de titanio, carburo de silicio, zirconio y mezclas de los mismos como óxidos mixtos.

Ventajosamente, los catalizadores utilizados para la ODH son resistentes al DCE.

El catalizador empleado puede colocarse sobre un lecho o en tubos o por fuera de los mismos tal que pueda lograrse un control de temperatura mediante un fluido que circunde dichos tubos o que corra a través de los mismos.

La ODH del flujo de etano proporciona una mezcla de gases que contiene etileno, etano no convertido, agua y constituyentes secundarios. Los constituyentes secundarios pueden consistir en monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, diversos compuestos que contengan oxígeno, tales como, por ejemplo, ácido acético o aldehídos, nitrógeno, metano, oxígeno, opcionalmente acetileno y compuestos orgánicos que comprendan al menos 3 átomos de carbono.

De acuerdo con una primera variante del proceso acorde con la invención, la ODH ocurre a una temperatura entre 650°C y 800°C.

De acuerdo con una segunda variante del proceso acorde con la invención, la ODH ocurre a una temperatura menor o igual a 650°C.

Ventajosamente, la ODH ocurre a temperatura menor o igual a 600°C, preferentemente menor o igual a 550°C, con particular preferencia, menor o igual a 500°C, más particularmente aún, menor o igual a 450°C y aún más preferentemente, menor o igual a 400°C. Una temperatura entre 200 y 400°C resulta particularmente ventajosa.

En este caso, el proceso de acuerdo con la invención presenta la ventaja

de generar cantidades muy pequeñas de hidrógeno, responsables de diversos inconvenientes.

De acuerdo con la segunda variante, la ODH hace que sea ventajosamente imposible generar cantidades problemáticas de compuestos pesados con un número de átomos de carbono mayor o igual a 3, tal como por ejemplo propileno y olefinas, cuyo peso molecular sea mayor al del propileno.

Se prefiere la segunda variante del proceso acorde con la invención frente a la primera.

De acuerdo con la etapa b) del proceso acorde con la invención, dicha mezcla de gases obtenida en la etapa a) se lava y seca opcionalmente, produciendo así una mezcla de gases seca.

La mezcla de gases obtenida en la etapa a) puede lavarse, o no. Preferentemente, se lava. El lavado de la mezcla de gases obtenida en la etapa a) puede realizarse por cualquier medio conocido. Preferentemente, se lleva a cabo empleando un líquido de lavado acuoso, preferentemente alcalino, o usando un líquido no acuoso. Entre los líquidos de lavado acuosos, se pueden mencionar los siguientes: hidróxido de sodio, carbonato de sodio, carbonato ácido de sodio e hidróxido de sodio. Entre los líquidos no acuosos, deben mencionarse la metilpirrolidona, aceites pesados y metanol. Esta operación permite eliminar ventajosamente sólidos tales como carbón, compuestos de azufre, dióxido de carbono, hidrocarburos saturados o insaturados que son más pesados que el etileno, acetileno, especies ácidas tal como ácido acético o cloruro de hidrógeno y aldehídos.

El secado de la mezcla de gases puede realizarse por cualquier medio conocido. Preferentemente, el secado se lleva a cabo por enfriamiento al final de la compresión de los gases y/o por adsorción sobre un desecante sólido, tal

como un tamiz molecular, alúmina o cal.

La etapa de lavado, si se lleva a cabo, y la etapa de secado pueden realizarse en cualquier orden. Así, es posible lavar y luego secar la mezcla de gases o secarla y luego lavarla. Preferentemente, dicha mezcla de gases obtenida en la etapa a) se lava y luego se seca, de manera de obtener una mezcla de gases seca.

Ventajosamente, luego de la etapa b), la cantidad de agua en la mezcla de gases seca es menor o igual a 500 ppm, preferentemente menor o igual a 10 ppm y, con particular preferencia, menor o igual a 1 ppm en volumen.

Se contempla un paso de purificación adicional, preferentemente un paso de purificación química, de la mezcla de gases seca antes de su ingreso en el reactor de cloración para eliminar cualquier compuesto no deseado en la cloración. Este puede ser el caso, por ejemplo, del acetileno formado durante la etapa a) o también del oxígeno, que resulta indeseado cuando se encuentra en exceso.

El acetileno puede eliminarse ventajosamente por hidrogenación, preferentemente, por el hidrógeno presente en la mezcla.

Este paso debe efectuarse a más tardar justo antes del paso de cloración. Puede efectuarse entre el paso b) y el paso c), durante el paso c) o justo antes del paso d). Preferentemente, se efectúa entre el paso b) y el paso c).

Después del paso b) definido previamente, y el paso de purificación adicional opcional, dicha mezcla de gases seca es sometida al paso c) de absorción A1 que consiste en separar dicha mezcla de gases en una fracción enriquecida con los compuestos que son más livianos que el etileno que contiene algo del etileno (fracción A) y en una fracción F1.

Así, la mezcla de gases seca es sometida a un paso de absorción A1 en donde dicho flujo toma contacto preferentemente con un agente de lavado que contiene DCE.

La expresión "agente de lavado que contiene DCE" o de manera más simple "agente de lavado" significa una composición en la cual el DCE se encuentra en estado líquido.

Por ello, el agente de lavado que se puede usar para el paso de absorción A1 contiene ventajosamente DCE en estado líquido. En dicho agente de lavado, la presencia de otros compuestos no está excluida en modo alguno del alcance de la invención. Sin embargo, se prefiere que el agente de lavado contenga al menos un 50% en volumen de DCE, más particularmente al menos un 80% en volumen y con particular preferencia al menos un 95% en volumen.

El agente de lavado usado para el paso de absorción A1 puede estar compuesto de agente de lavado fresco de cualquier origen, por ejemplo DCE crudo que sale de la unidad de cloración, DCE crudo que sale de la unidad de oxiclорación o una mezcla de ambos que no ha sido purificado. También puede estar compuesto de dicho DCE purificado previamente o de todo o parte de la fracción F3 recuperada durante el paso de desorción D del proceso de acuerdo con la invención, que opcionalmente contiene al DCE formado en el reactor de cloración y extraído en el paso de desorción, después que un tratamiento opcional permite reducir la concentración, en la fracción F3, de los compuestos que son más pesados que etano, según se explica más adelante, opcionalmente con la adición de agente de lavado fresco.

Preferentemente, el agente de lavado usado para el paso de absorción A1 está compuesto por todo o parte de la fracción F3 recuperada durante el paso de desorción D del proceso de acuerdo con la invención, que

opcionalmente contiene el DCE formado en el reactor de cloración y extraído en el paso de desorción, después del tratamiento opcional mencionado previamente, opcionalmente con la adición de agente de lavado fresco. En el caso donde el DCE formado en el reactor de cloración fue aislado del flujo de productos derivado del reactor de cloración en la salida de cloración, de una manera particularmente preferida, el agente de lavado usado para el paso de absorción A1 está compuesto por todo o parte de la fracción F3 recuperada durante el paso de desorción D del proceso de acuerdo con la invención, después del tratamiento opcional mencionado previamente, con la adición de agente de lavado fresco (para compensar las pérdidas de agente de lavado durante los pasos de absorción y desorción).

El tratamiento adicional opcional mencionado previamente que permite reducir la concentración, en la fracción F3, de los compuestos que son más pesados que etano, preferentemente de los compuestos que comprenden al menos 3 átomos de carbono, puede ser un paso de desorción de los compuestos que son más pesados que etano y más livianos que la fracción F3 o un paso de destilación de la fracción F3. Preferentemente, consiste de desorber los compuestos que son más pesados que etano y más livianos que la fracción F3. Preferentemente, se efectúa este tratamiento de la fracción F3.

Una ventaja esencial radica en el hecho que la presencia de este DCE no resulta problemática en modo alguno, ya que es el compuesto principal formado durante la oxiclорación o cloración.

La relación entre los respectivos productos de agente de lavado y etileno a extraer de la mezcla de gases seca no es crítica y puede variar ampliamente. En la práctica solamente está limitado por el costo de la regeneración del agente de lavado. En general, el producto de agente de lavado comprende al

menos 1, preferentemente al menos 5 y con particular preferencia al menos 10 toneladas por tonelada de mezclas de gases seca. En general, el producto de agente de lavado constituye a lo sumo 100, preferentemente a lo sumo 50 y con particular preferencia a lo sumo 25 toneladas por tonelada de etileno y etano a extraer de la mezcla de gases seca.

El paso de absorción A1 se realiza ventajosamente por medio de un absorbente, tal como, por ejemplo, un absorbente de película ascendente o de película descendente o una columna de absorción seleccionada entre columnas de placas, columnas con empaquetamiento aleatorio, columnas con empaquetamiento estructurado, columnas que combinan una o más de las estructuras internas mencionadas y columnas de aspersión. El paso de absorción A1 se efectúa preferentemente usando una columna de absorción y con particular preferencia usando una columna de absorción de placas.

La columna de absorción está equipada ventajosamente con accesorios asociados, tal como, por ejemplo, al menos un condensador o enfriador interna o externa con respecto a la columna.

El paso de absorción A1 mencionado previamente tiene lugar ventajosamente a una presión de al menos 15, preferentemente de al menos 20 y con particular preferencia de al menos 25 bar absoluto. El paso de absorción A1 tiene lugar ventajosamente a una presión de a lo sumo 40, preferentemente de a lo sumo 35 y con particular preferencia de a lo sumo 30 bar absoluto.

La temperatura a la cual se efectúa el paso de absorción A1 es ventajosamente de al menos -10, preferentemente de al menos 0 y con particular preferencia de al menos 10°C en la parte superior del agente absorbente o de la columna de absorción. Ventajosamente, es a lo sumo de 60,

preferentemente a lo sumo de 50 y con particular preferencia a lo sumo de 40°C en la parte superior del absorbente o de la columna de absorción.

La temperatura en la base del absorbente o columna de absorción es de al menos 0, preferentemente al menos 10 y con particular preferencia al menos 20°C. Ventajosamente es a lo sumo de 70, preferente mente a lo sumo de 60 y con particular preferencia a lo sumo de 50°C.

El paso c) de absorción A1 consiste en la separación de dicha mezcla de gases en una fracción enriquecida con los compuestos que son más livianos que el etileno que contiene algo del etileno (fracción A) y en una fracción F1.

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

Ventajosamente, la fracción A contiene al menos 70%, preferentemente al menos 80% y con particular preferencia al menos 85% en peso de los compuestos que son más livianos que el etileno contenidos en la mezcla de gases seca. Ventajosamente, la fracción A contiene a lo sumo 99.99%, preferentemente a lo sumo 99.95% y con particular preferencia a lo sumo 99.9% en peso de los compuestos que son más livianos que el etileno contenidos en la mezcla de gases seca.

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

Ventajosamente, la fracción A contiene a lo sumo 20%, preferentemente a lo sumo 10% y con particular preferencia a lo sumo 5% de etano con relación al volumen total de la fracción A.

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

La fracción A se caracteriza por un contenido de compuestos de azufre que ventajosamente es menor o igual al 0,005%, preferentemente menor o igual al 0,002% y con particular preferencia menor o igual al 0,001% en volumen con relación al volumen total de la fracción A.

La fracción A contiene al menos 10%, preferentemente al menos 20% y con particular preferencia al menos 40% del etileno contenido en la mezcla de gases seca. La fracción A contiene ventajosamente a lo sumo 90%, preferentemente a lo sumo 80% y con particular preferencia a lo sumo 60% del etileno contenido en la mezcla de gases seca.

Ventajosamente, la fracción F1 contiene a lo sumo 30%, preferentemente a lo sumo 20% y con particular preferencia a lo sumo 15% de los compuestos que son más livianos que el etileno, contenidos en la mezcla de gases seca.

La fracción F1 contiene ventajosamente al menos 0,1%, preferentemente al menos 0,3% y con particular preferencia al menos 0,5% en peso de etileno con relación al peso total de la fracción F1. La fracción F1 contiene preferentemente a lo sumo un 20%, preferentemente a lo sumo un 15% y con particular preferencia a lo sumo un 12% en peso de etileno con relación al peso total de la fracción F1.

La fracción F1 contiene ventajosamente al menos un 0,3%, preferentemente al menos un 0,8% y con particular preferencia al menos un 1%

en peso de etano con relación al peso total de la fracción F1. La fracción F1 contiene ventajosamente a lo sumo un 25%, preferentemente a lo sumo un 20%, con particular preferencia a lo sumo un 18% en peso de etano con relación al peso total de la fracción F1.

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

La fracción F1 se caracteriza por un contenido de compuestos que comprenden al menos 3 átomos de carbono que ventajosamente es menor o igual al 1%, preferentemente menor o igual al 0,5% y con particular preferencia menor o igual al 0,1% en peso con relación al peso total de la fracción F1.

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

De acuerdo con el paso d) del proceso de acuerdo con la invención, la fracción A es desviado hacia un reactor de cloración en donde la mayor parte del etileno presente en la fracción A es convertido en 1,2-dicloroetano y el 1,2-dicloroetano obtenido es separado del flujo de productos derivado del reactor de cloración.

La reacción de cloración se realiza ventajosamente en una fase líquida (con preferencia, DCE principalmente) que contenga un catalizador disuelto, tal como FeCl_3 u otro ácido de Lewis. Es posible combinar ventajosamente dicho catalizador con co-catalizadores tales como cloruros de metales alcalinos. Un par que ha dado buenos resultados es el complejo de FeCl_3 con LiCl

(tetracloroferrato de litio, como se describe en la Solicitud de Patente NL 6901398).

Las cantidades de FeCl_3 que se emplean ventajosamente se encuentran entre 1 y 30 g de FeCl_3 por kg de stock líquido. La relación molar entre FeCl_3 y LiCl se encuentra ventajosamente entre 0,5 y 2.

Además, el proceso de cloración se realiza preferentemente en un medio (o solvente) orgánico clorado. Más preferentemente, dicho medio líquido orgánico clorado, también denominado stock líquido, se encuentra principalmente compuesto por DCE.

El proceso de cloración de acuerdo con la invención se realiza ventajosamente a temperaturas entre 30 y 150°C. Se han obtenidos buenos resultados sin importar la presión, tanto a una temperatura por debajo del punto de ebullición (cloración bajo condiciones de subenfriamiento) como en el propio punto de ebullición mismo (cloración en ebullición).

Cuando el proceso de cloración de acuerdo con la invención consiste en un proceso de cloración bajo condiciones de subenfriamiento, se obtuvieron buenos resultados trabajando a una temperatura ventajosamente mayor o igual a 50°C y preferentemente mayor o igual a 60°C, pero ventajosamente menor o igual a 80°C y, preferentemente, menor o igual a 70 °C, con una presión en la fase gaseosa ventajosamente mayor o igual a 1 y preferentemente mayor o igual a 1,1 bar absoluto, pero ventajosamente menor o igual a 30, preferentemente menor o igual a 25 y, con particular preferencia, menor o igual a 20 bar absoluto.

Se prefiere particularmente un proceso de cloración en el punto de ebullición, que hace posible, cuando corresponda, recuperar el calor de reacción. En este caso, la reacción tiene lugar ventajosamente a una

temperatura mayor que o igual a 60°C, preferentemente mayor que o igual a 70°C y con particular preferencia mayor que o igual a 85°C, pero ventajosamente menor que o igual a 150°C y preferentemente menor que o igual a 135°C, y con una presión en la fase gaseosa ventajosamente mayor que o igual a 0,2, preferentemente mayor que o igual a 0,5, con particular preferencia mayor que o igual a 1,1 y con mayor preferencia mayor que o igual a 1,3 bar absoluto, pero ventajosamente menor que o igual a 20 y preferentemente menor que o igual a 15 bar absoluto.

El proceso de cloración may también puede ser un proceso de enfriamiento de serpentín híbrido para la cloración en el punto de ebullición. La expresión "proceso de enfriamiento de serpentín híbrido para la cloración a punto de ebullición" se refiere a un proceso en el cual el enfriamiento del medio de la reacción se realiza, por ejemplo, mediante un intercambiador sumergido en el medio de la reacción o por un serpentín de circulación en un intercambiador, en tanto se produce en la fase gaseosa al menos la cantidad de DCE formada. Ventajosamente, se ajusta la temperatura de la reacción y la presión de manera que el DCE producido pueda dejar la fase gaseosa y que el remanente del calor del medio de la reacción se elimine en la superficie de intercambio.

Los componentes de la fracción A, que comprende etileno y cloro (puro o diluido), pueden introducirse juntos o por separado al mediar la reacción utilizando cualquier dispositivo conocido. Una introducción separada de la fracción A puede ser ventajosa para incrementar su parcial presión y para facilitar su disolución que a menudo constituye una etapa limitante del proceso.

Se agrega una cantidad suficiente de cloro como para convertir la mayor parte del etileno y sin necesidad de agregar un exceso de cloro no convertido.

La relación de cloro/etileno empleada comprende preferentemente entre 1,2 y 0,8 y con particular preferencia entre 1,5 y 0,95 mol/mol.

Los productos clorados obtenidos contienen principalmente DCE y también pequeñas cantidades de productos secundarios, tales como 1,1,2-tricloroetano o pequeñas cantidades de productos de cloración de etano o metano.

La separación del DCE obtenido del flujo de productos derivado del reactor de cloración es opcional. En determinados casos puede ser ventajoso no aislar el DCE formado en el reactor de cloración a partir del flujo de productos derivado del reactor de cloración, en especial cuando tiene lugar el paso e). Sin embargo, se prefiere que el DCE formado en el reactor de cloración es aislado del flujo de productos derivado del reactor de cloración;

De realizarse, la separación del DCE obtenido del flujo de productos derivado del reactor de cloración se lleva a cabo de acuerdo con métodos conocidos y en general permite utilizar el calor de la reacción de cloración. Se realiza preferentemente por condensación y separación gas/líquido.

De acuerdo con el paso opcional e) del proceso de acuerdo con la invención, el flujo de productos derivado del reactor de cloración, del cual se ha extraído opcionalmente el 1,2-dicloroetano, es sometido opcionalmente a una absorción A2 que consiste en separar dicho flujo en una fracción enriquecida con etano F2 luego se vuelve a desviar a la fracción F1 y en una fracción enriquecida con compuestos que son más livianos que el etano F2'.

Así, el flujo de productos derivado del reactor de cloración, del cual se ha extraído opcionalmente el 1,2-dicloroetano, es sometido a un paso de absorción A2 en donde dicho flujo toma contacto preferentemente con un agente de lavado que contiene DCE.

Por ello, el agente de lavado que se puede usar para el paso de absorción A2 contiene ventajosamente DCE en estado líquido. En dicho agente de lavado, la presencia de otros compuestos no está excluida en modo alguno del alcance de la invención. Sin embargo, se prefiere que el agente de lavado contenga al menos un 50% en volumen de DCE, más particularmente al menos un 80% en volumen y con particular preferencia al menos un 95% en volumen.

El agente de lavado usado para el paso de absorción A2 puede estar compuesto de agente de lavado fresco de cualquier origen, por ejemplo DCE crudo que sale de la unidad de cloración, DCE crudo que sale de la unidad de oxiclорación o una mezcla de ambos que no ha sido purificado. También puede estar compuesto de dicho DCE purificado previamente o todo o parte de la fracción F3 recuperada durante el paso de desorción D del proceso de acuerdo con la invención, que opcionalmente contiene al DCE formado en el reactor de cloración y extraído en el paso de desorción, después que un tratamiento opcional permite reducir la concentración, en la DCE, de los compuestos que son más pesados que etano, según se explica más adelante en la descripción del paso c), opcionalmente con la adición de agente de lavado fresco.

Preferentemente, el agente de lavado usado para el paso de absorción A2 está compuesto por todo o parte de la fracción F3 recuperada durante el paso de desorción D del proceso de acuerdo con la invención, que opcionalmente contiene el DCE formado en el reactor de cloración y extraído en el paso de desorción, después del tratamiento opcional mencionado previamente, opcionalmente con la adición de agente de lavado fresco. En el caso donde el DCE formado en la reacción de cloración fue aislado del flujo de productos derivado de la reacción de cloración en la salida de cloración, de una manera particularmente preferida, el agente de lavado usado para el paso de

absorción A2 está compuesto por todo o parte de la fracción F3 recuperada durante el paso de desorción D del proceso de acuerdo con la invención, después del tratamiento opcional mencionado previamente, con la adición de agente de lavado fresco (para compensar las pérdidas de agente de lavado durante los pasos de absorción y desorción).

Una ventaja esencial radica en el hecho que la presencia de este DCE no resulta problemática, ya que es el compuesto principal formado durante la oxiclорación o cloración.

La relación entre los respectivos productos de agente de lavado y etano a extraer del flujo de productos derivado del reactor de cloración, del cual se ha extraído opcionalmente el 1,2-dicloroetano, no es crítica y puede variar ampliamente. En la práctica solamente está limitado por el costo de la regeneración del agente de lavado. En general, el producto de agente de lavado comprende al menos uno 1, preferentemente al menos 5 y con particular preferencia al menos 10 toneladas por tonelada de la suma de etano y los compuestos que son más livianos que el etano contenido en el flujo de productos derivado del reactor de cloración, del cual se ha extraído opcionalmente el DCE. En general, el producto de agente de lavado comprende a lo sumo 100, preferentemente a lo sumo 50 y con particular preferencia a lo sumo 25 toneladas por tonelada de etano contenido en el flujo de productos derivado del reactor de cloración, del cual se ha extraído opcionalmente el 1,2-dicloroetano.

El paso de absorción A2 se realiza ventajosamente por medio de un absorbente, tal como, por ejemplo, un absorbente de película ascendente o de película descendente o una columna de absorción seleccionada entre columnas de placas, columnas con empaquetamiento aleatorio, columnas con

empaquetamiento estructurado, columnas que combinan una o más de las estructuras internas mencionadas y columnas de aspersión. El paso de absorción A2 se realiza preferentemente por medio de una columna de absorción y con particular preferencia por medio de una columna de absorción de placas.

La columna de absorción está equipada ventajosamente con accesorios asociados, tal como, por ejemplo, al menos un condensador o enfriador interna o externa con respecto a la columna.

El paso de absorción mencionado previamente se efectúa ventajosamente a una presión de al menos 6, preferentemente al menos 8 y con particular preferencia al menos 10 bar absoluto. El paso de absorción A2 tiene lugar ventajosamente a una presión de a lo sumo 40, preferentemente a lo sumo 35 y con particular preferencia a lo sumo 30 bar absoluto.

La temperatura a la cual se efectúa el paso de absorción A2 es ventajosamente de al menos -10, preferentemente de al menos 0 y particularmente de al menos 10°C en la parte superior del agente absorbente o de la columna de absorción. Ventajosamente, es a lo sumo de 60, preferentemente a lo sumo de 50 y con particular preferencia a lo sumo de 40°C en la parte superior del absorbente o de la columna de absorción.

La temperatura en la base del absorbente o columna de absorción es de al menos 0, preferentemente al menos 10 y con particular preferencia al menos 20°C. Ventajosamente es a lo sumo de 70, preferentemente a lo sumo de 60 y con particular preferencia a lo sumo de 50°C.

El paso opcional e) de absorción A2 consiste en la separación del flujo de productos derivado del reactor de cloración, del cual se ha extraído opcionalmente el 1,2-dicloroetano, en una fracción enriquecida con etano F2

que luego se vuelve a desviar a la fracción F1, y en una fracción enriquecida con compuestos que son más livianos que el etano F2'.

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

Ventajosamente, la fracción F2' contiene al menos 80%, preferentemente al menos 85% y con particular preferencia al menos 90% en peso de compuestos que son más livianos que el etano contenido en el flujo de productos derivado del reactor de cloración sometido al paso e).

Ventajosamente, la fracción F2' contiene a lo sumo 99,99%, preferentemente a lo sumo 99,95% y con particular preferencia a lo sumo 99,9% en peso de compuestos, más livianos que el etano, presentes en el flujo de productos sometido al paso e).

Ventajosamente, la fracción F2' contiene a lo sumo 20%, preferentemente a lo sumo 12% y con particular preferencia a lo sumo 8% del etano contenido en el flujo de productos sometido al paso e).

Ventajosamente, la fracción F2' contiene a lo sumo 20%, preferentemente a lo sumo 15% y con particular preferencia a lo sumo 10% de los compuestos que son más livianos que el etileno contenido en el flujo de productos sometido al paso e).

La fracción enriquecida con etano F2 contiene ventajosamente a lo sumo 0,01%, preferentemente a lo sumo 0,007% y con particular preferencia a lo sumo 0,005% en peso de hidrógeno con relación al peso total de la fracción F2.

La fracción F2 contiene ventajosamente al menos 0,1%, preferentemente 0,3% y con particular preferencia al menos 0,5% en peso de

etano con relación al peso total de la fracción F2. La fracción F2 contiene ventajosamente a lo sumo 25%, preferentemente a lo sumo 20% y con particular preferencia a lo sumo 18% en peso de etano con relación al peso total de la fracción F2.

La fracción F2 se caracteriza, además, por un contenido de acetileno que ventajosamente es menor o igual al 0,1%, preferentemente menor o igual al 0,05% y con particular preferencia menor o igual al 0,01% en peso con relación al peso total de la fracción F2.

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

La fracción F2 se caracteriza por un contenido de compuestos de azufre que ventajosamente es menor o igual al 0,005%, preferentemente menor o igual al 0,002% y con particular preferencia menor o igual al 0,001% en peso con relación al peso total de la fracción F2.

La fracción F2' recuperada después del paso e) se desarrollada ventajosamente como combustible. Así, puede desarrollarse como un combustible en el paso de pirólisis DCE o en el paso ODH a).

De acuerdo con el paso f) del proceso de acuerdo con la invención, la fracción F1, que opcionalmente contiene a la fracción F2 recuperada en el paso e) de absorción A2, es sometida a una desorción D que consiste en separar la fracción F1 en una fracción enriquecida con etileno (fracción B) y en una fracción F3, que opcionalmente contiene el DCE formado en el reactor de cloración y extraído luego, si no había sido extraído previamente, que es reciclada a por lo menos uno de los pasos opcionales de absorción después de

un tratamiento adicional destinado a reducir la concentración de los compuestos que son más pesados que etano en la fracción F3.

El paso de desorción es ventajosamente un paso de desorción en el cual la fracción B es extraída del agente de lavado.

El agente de lavado recuperado después del paso de desorción que opcionalmente contiene al DCE formado en el reactor de cloración y luego extraído, puede ser eliminado, desviado por completo o en parte hacia el sector de oxiclорación donde el DCE se reúne con el DCE formado en el reactor de oxiclорación, o puede ser desviado por completo o en parte hacia uno de los pasos de absorción del proceso de acuerdo con la invención, opcionalmente después del tratamiento mencionado previamente (paso c)), con la adición opcional de agente de lavado fresco. Preferentemente, el agente de lavado recuperado después del paso de desorción es desviado nuevamente a uno de los pasos de absorción del proceso de acuerdo con la invención, después del tratamiento opcional mencionado previamente, con adición opcional de agente de lavado fresco, o al sector de oxiclорación. En el caso donde el DCE formado en el reactor de cloración fue aislado del flujo de productos derivado del reactor de cloración en la salida de cloración, de una manera particularmente preferida, el agente de lavado recuperado después del paso de desorción es desviado nuevamente por completo o en parte hacia uno de los pasos de absorción del proceso de acuerdo con la invención, después del tratamiento opcional mencionado previamente, con adición de agente de lavado fresco.

El paso de desorción se efectúa ventajosamente por medio de un agente de desorción tal como, por ejemplo, un agente de desorción de una película ascendente o de una película descendente, un calderín o una columna de desorción seleccionada entre columnas de placas, columnas con

empaquetamiento aleatorio, columnas con empaquetamiento estructurado, columnas que combinan una o más de las estructuras internas mencionadas y columnas de aspersion. El paso de desorción se efectúa preferentemente por medio de una columna de desorción y, con particular preferencia, por medio de una columna de desorción de placas.

La columna de desorción está equipada ventajosamente con accesorios asociados tal como, por ejemplo, al menos un condensador o un enfriador interno o externo con respecto a la columna y al menos un calderín.

El paso de desorción se efectúa ventajosamente a una presión de al menos 1, preferentemente al menos 2 y con particular preferencia al menos 3 bar absoluto. El paso de desorción se efectúa ventajosamente a una presión de a lo sumo 20, preferentemente a lo sumo 15 y con particular preferencia a lo sumo 10 bar absoluto.

La temperatura a la cual se efectúa el paso de desorción se elige ventajosamente de modo tal que más del 90%, preferentemente más del 95% del etileno y etano contenidos en la fracción F1, que opcionalmente contiene a la fracción F2, se encuentre en la fracción B. La temperatura a la cual se efectúa el paso de desorción es ventajosamente de al menos -10, preferentemente al menos 0 y con particular preferencia al menos 10°C en la parte superior del agente de desorción o de la columna de desorción. Ventajosamente, es a lo sumo de 60, preferentemente a lo sumo de 50 y con particular preferencia a lo sumo de 40°C en la parte superior del equipo de desorción o de la columna de desorción.

La temperatura en la base del equipo de desorción o de la columna de desorción es de al menos 60, preferentemente al menos 80 y con particular preferencia al menos 100°C. Ventajosamente es a lo sumo de 200,

preferentemente a lo sumo de 160 y con particular preferencia a lo sumo de 150°C.

El paso de desorción f) consiste en la separación de la fracción F1, que opcionalmente contiene a la fracción F2 recuperada en el paso e) de absorción A2, en una fracción B que es una fracción enriquecida con etileno y en una fracción F3 que opcionalmente contiene el DCE formado en el reactor de cloración y extraído luego, si no había sido extraído previamente, que es reciclado a por lo menos uno de los pasos de absorción, opcionalmente después de un tratamiento adicional destinado a eliminar los compuestos que son más pesados que etano.

Ventajosamente, la fracción B contiene a lo sumo 1%, preferentemente a lo sumo 0,5% y con particular preferencia a lo sumo 0,2% en volumen de hidrógeno con relación al volumen total de la fracción B.

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

La fracción B se caracteriza por un contenido de etano que es ventajosamente menor que o igual al 98%, preferentemente menor que o igual al 97% y con particular preferencia menor que o igual al 96% en volumen con relación al volumen total de la fracción B.

La fracción B contiene ventajosamente a lo sumo 0,01%, preferentemente a lo sumo 0,005% y con particular preferencia a lo sumo 0,001% de compuestos que comprenden al menos 3 átomos de carbono con relación al volumen total de la fracción B.

La fracción B se caracteriza, además, por un contenido de acetileno que

es ventajosamente menor que o igual al 0,1%, preferentemente menor que o igual al 0,05% y con particular preferencia menor que o igual al 0,01% en volumen con relación al volumen total de la fracción B.

La fracción B se caracteriza por un contenido de compuestos de azufre que es ventajosamente menor que o igual al 0,005%, preferentemente menor que o igual al 0,002% y con particular preferencia menor que o igual al 0,001% en volumen con relación al volumen total de la fracción B.

Ventajosamente, la fracción F3 contiene al menos 80%, preferentemente al menos 85% y con particular preferencia al menos 90% en peso de los compuestos que son más pesados que etano contenidos en la fracción F1 que opcionalmente contiene a la fracción F2.

Ventajosamente, la fracción F3 contiene a lo sumo 0,5%, preferentemente a lo sumo 0,3% y con particular preferencia a lo sumo 0,1% en peso de etano con relación al peso total de la fracción F3.

Ventajosamente, la fracción F3 contiene a lo sumo 0,3%, preferentemente a lo sumo 0,1% y con particular preferencia a lo sumo 0,05% en peso de etileno con relación al peso total de la fracción F3.

De acuerdo con el paso g) del proceso de acuerdo con la invención, la fracción B es desviada hacia un reactor de oxiclорación en el cual la mayor parte del etileno presente en la fracción B es convertida en 1,2-dicloroetano, donde dicho 1,2-dicloroetano obtenido se separa del flujo de productos derivado del reactor de oxiclорación y se agrega opcionalmente al DCE formado en el reactor de clорación.

La reacción de oxiclорación se lleva a cabo ventajosamente en presencia de un catalizador que comprende elementos activos, incluyendo cobre, depositados sobre un soporte inerte. El soporte inerte se selecciona

ventajosamente entre alúmina, geles de silicio, óxidos mixtos, arcillas y otros soportes de origen natural. La alúmina constituye un soporte inerte preferido.

Se prefieren los catalizadores que comprenden ventajosamente al menos 2 elementos activos, uno de los cuales es cobre. Entre los elementos activos distintos al cobre, deben mencionarse los metales alcalinos, metales alcalinos-térreos, metales de tierras raras y metales del grupo compuesto por rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino y oro. Los catalizadores que contienen los siguientes elementos activos son particularmente ventajosos: cobre/magnesio/potasio, cobre/magnesio/sodio, cobre/magnesio/litio, cobre/magnesio/cesio, cobre/magnesio/sodio/litio, cobre/magnesio/potasio/litio y cobre/magnesio/cesio/litio, cobre/magnesio/sodio/potasio, cobre/magnesio/sodio/cesio y cobre/magnesio/potasio/cesio. Los catalizadores que se describen en las Solicitudes de Patente EP-A 255 156, EP-A 494 474, EP-A-657 212 y EP-A 657 213, incorporadas a modo de referencia, son particularmente preferidos.

El contenido de cobre, calculado en la forma metálica, se encuentra ventajosamente entre 30 y 90 g/kg, preferentemente entre 40 y 80 g/kg y, con particular preferencia, entre 50 y 70 g/kg de catalizador.

El contenido de magnesio, calculado en la forma metálica, se encuentra ventajosamente entre 10 y 30 g/kg, preferentemente entre 12 y 25 g/kg y, con particular preferencia, entre 15 y 20 g/kg de catalizador.

El contenido de metal alcalino, calculado en la forma metálica, se encuentra ventajosamente entre 0,1 y 30 g/kg, preferentemente entre 0,5 y 20 g/kg y, con particular preferencia, entre 1 y 15 g/kg de catalizador.

Las relaciones atómicas Cu/Mg/metales alcalinos son ventajosamente 1/0,1-2/0,05-2, preferentemente 1/0,2-1,5/0,1-1,5 y, con particular preferencia,

1/0,5-1/0,15-1.

Son particularmente ventajosos los catalizadores que tienen un área de superficie específica medida de acuerdo con el método BET usando nitrógeno comprenden ventajosamente entre $25 \text{ m}^2/\text{g}$ y $300 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente entre 50 y $200 \text{ m}^2/\text{g}$ y con particular preferencia entre 75 y $175 \text{ m}^2/\text{g}$.

Los catalizadores se pueden usar en un lecho fijo o en un lecho fluidizado. Se prefiere esta segunda opción. El proceso de oxiclорación se realiza en las condiciones habitualmente recomendadas para dicha reacción. La temperatura se encuentra ventajosamente entre 150 y 300°C , preferentemente entre 200 y 275°C y, más preferente mente, entre 215 y 255°C . La presión es ventajosamente mayor que la presión atmosférica. Los valores de presión entre 2 y 10 bar absoluto han dado buenos resultados. Se prefiere un rango entre 4 y 7 bar absoluto. Dicha presión puede ajustarse de manera de lograr tiempos de residencia óptimos en el reactor y de mantener una velocidad de paso constante para diversas velocidades de operación. Los tiempos de residencia habituales varían en un rango entre 1 y 60 s y preferentemente entre 10 y 40 s.

La fuente de oxígeno para esta oxiclорación puede ser aire, oxígeno puro o una mezcla de los mismos, preferentemente es oxígeno puro. Se prefiere esta última solución que permite un reciclado sencillo de los reactivos no convertidos.

Los reactivos se pueden introducir en el lecho mediante cualquier dispositivo conocido. Generalmente resulta ventajoso introducir el oxígeno separado de los demás reactivos por razones de seguridad. Estas razones de seguridad también requieren mantener la mezcla de gases que salen del reactor, o que son reciclados al mismo, fuera de los límites de inflamabilidad a

las presiones y temperaturas en cuestión. Se prefiere mantener una mezcla algo enriquecida, es decir, que contenga muy poco oxígeno con relación al combustible a incinerar. En este sentido, la abundante presencia ($>2\%$ en volumen, preferentemente $>5\%$ en volumen) de hidrógeno podría constituir una desventaja dado el amplio rango de inflamabilidad de este compuesto.

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

Los productos clorados más importantes que se obtuvieron contienen DCE y también pequeñas cantidades de productos secundarios, tal como 1,1,2-tricloroetano.

De acuerdo con el paso g) del proceso de acuerdo con la invención, el DCE obtenido se separa del flujo de productos derivado del reactor de oxidación y se agrega opcionalmente al DCE formado en el reactor de cloración.

La separación del DCE obtenido del flujo de productos derivado del reactor de oxidación se efectúa de acuerdo con métodos conocidos. Preferentemente se realiza primero por condensación. El calor del reactor de oxidación se recupera en general en estado de vapor, que se puede usar para las separaciones o para cualquier otro uso.

Después de salir del reactor de oxidación, el flujo de productos derivado del reactor, del cual se ha extraído el DCE, también se lava ventajosamente para recuperar el HCl no convertido. Esta operación de lavado es ventajosamente una etapa de lavado alcalino. Preferentemente es seguido por una etapa de separación de gas/líquido que permite recuperar el DCE formado en la forma líquida y finalmente secar el DCE. Los gases reciclados

opcionalmente al ODH son secados por enfriamiento.

La expresión "se agrega opcionalmente al DCE formado en el reactor de cloración" significa que si el DCE formado en el reactor de cloración fue aislado del flujo de productos derivado de este reactor, al salir del reactor de cloración o después del paso de desorción D, el DCE formado en el reactor de oxiclорación puede agregarse al mismo, o no. Preferentemente, se agrega al mismo. Si, por otro lado, este primer DCE no fue aislado, el DCE aislado del flujo de productos derivado del reactor de oxiclорación es ventajosamente el único flujo de DCE recuperado.

De acuerdo con el paso opcional h) del proceso de acuerdo con la invención, el flujo de productos derivado del reactor de oxiclорación, del cual se ha extraído el DCE, que opcionalmente contiene un flujo de etano adicional introducido previamente en uno de los pasos b) a g), es reciclado opcionalmente al paso a) después de haber sido purgado opcionalmente de gases y/o después de un tratamiento adicional opcional con el fin de eliminar los productos clorados contenido en el mismo.

El flujo de productos derivado del reactor de oxiclорación, del cual se ha extraído el DCE, puede ser reciclado al paso a), o no, durante el paso opcional h). Preferentemente, el flujo de productos derivado del reactor de oxiclорación, del cual se ha extraído el DCE, es reciclado al paso a) durante el paso h).

Por ello, puede haber un flujo de etano adicional introducido previamente en uno de los pasos b) a g) en este flujo reciclado en el paso h).

Entonces, en el caso particular donde solamente se dispone de un flujo de etano puro, por ejemplo con un 30 ó 40% en volumen de etano, resulta ventajoso no introducir directamente este flujo en el paso a) sino, por ejemplo, en el paso de absorción/desorción e') de modo que los gases livianos sean

extraídos del mismo y el flujo residual sea reciclado a la ODH durante el paso h).

De manera similar, en el caso particular donde el flujo de etano disponible es rico en compuestos de azufre, puede ser ventajoso no introducir este flujo directamente en el paso a) sino, por ejemplo, en el paso b) para eliminar estos compuestos problemáticos del mismo; este flujo de etano es reciclado luego a la ODH durante el paso h) después de haber pasado por los pasos c) a g).

El flujo de productos derivado del reactor de oxidación, del cual se ha extraído el DCE, se caracteriza ventajosamente por un contenido de etano que es mayor que o igual a un 10%, preferentemente mayor que o igual a un 20%, con particular preferencia mayor que o igual a un 30% y con mayor preferencia mayor que o igual a un 40% en volumen con relación al volumen total de dicho flujo.

El flujo de productos derivado del reactor de oxidación, del cual se ha eliminado el DCE, se caracteriza ventajosamente por un contenido de etano que es menor que o igual a un 90%, preferentemente menor que o igual a un 85%, y con particular preferencia menor que o igual a un 80% en volumen con relación al volumen total de dicho flujo.

El flujo de productos derivado del reactor de oxidación, del cual se ha extraído el DCE, se caracteriza ventajosamente por un contenido de etileno que es menor o igual al 10%, preferentemente menor o igual al 5% y con particular preferencia menor o igual al 2% en volumen con relación al volumen total de dicho flujo.

El flujo de productos derivado del reactor de oxidación, del cual se ha extraído el DCE, se caracteriza ventajosamente por un contenido de hidrógeno

que es menor o igual al 10%, preferentemente menor o igual al 5% y con particular preferencia menor o igual al 2% en volumen con relación al volumen total de dicho flujo.

El flujo de productos derivado del reactor de oxidación, del cual se ha extraído el DCE, se caracteriza ventajosamente por un contenido de monóxido de carbono que es menor que o igual al 20%, preferentemente menor que o igual al 15% y con particular preferencia menor que o igual a un 10% en volumen con relación al volumen total de dicho flujo.

El flujo de productos derivado del reactor de oxidación, del cual se ha extraído el DCE, se caracteriza ventajosamente por un contenido de dióxido de carbono que es menor que o igual al 40%, preferentemente menor que o igual al 35% y con particular preferencia menor que o igual a un 30% en volumen con relación al volumen total de dicho flujo.

El flujo de productos derivado del reactor de oxidación, del cual se ha extraído el DCE, se caracteriza ventajosamente por un contenido de oxígeno que es menor que o igual a un 10%, preferentemente menor que o igual a un 5% en volumen con relación al volumen total de dicho flujo.

De acuerdo con el paso h) del proceso preferido de acuerdo con la invención, el flujo de productos derivado del reactor de oxidación, del cual se ha extraído el DCE, que opcionalmente contiene un flujo de etano adicional introducido previamente en uno de los pasos b) a g), es reciclado al paso a).

El reciclaje hacia la etapa a) tiene lugar, en este caso, después de una purga opcional de gases y/o después de un tratamiento adicional opcional para eliminar los productos clorados (notablemente trazas de DCE y/o de otros productos clorados tal como cloruro de etileno) contenidos en el flujo de productos considerado. El tratamiento adicional, cuando se realiza, se puede

efectuar usando carbono activo o un adsorbente.

Se puede efectuar una purga de gases o el tratamiento adicional o ambos. Más preferentemente, el flujo de productos es reciclado a la etapa a) sin una purga de gases y sin ningún tratamiento adicional con el fin de eliminar los productos clorados contenidos en el mismo.

Aún más, el reciclaje de este flujo de productos hacia la etapa ODH a) puede resultar interesante a fin de aprovechar el efecto catalítico favorable de los productos clorados sobre la reacción ODH.

De acuerdo con un primer modo preferido del proceso para la elaboración de DCE comenzando a partir de un flujo de etano, no se efectúa el paso e).

De acuerdo con este primer modo preferido, el proceso de acuerdo con la invención se caracteriza en que:

a) el flujo de etano es sometido a una oxideshidrogenación catalítica que produce una mezcla de gases que contiene etileno, etano no convertido, agua y constituyentes secundarios;

b) dicha mezcla de gases opcionalmente se lava y se seca, produciendo así una mezcla de gases seca;

c) después de una etapa de purificación opcional adicional, dicha mezcla de gases seca es sometida a una absorción A1 que consiste en la separación de dicha mezcla de gases en una fracción enriquecida con los compuestos que son más livianos que etileno que contienen algo del etileno (fracción A) y en una fracción F1;

d) la fracción A es desviada hacia un reactor de cloración en el cual la mayor parte del etileno presente en la fracción A es convertida en 1,2-dicloroetano y, opcionalmente, el 1,2-dicloroetano obtenido es separado del

flujo de productos derivado del reactor de cloración;

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

g) la fracción B es desviada hacia un reactor de oxiclорación en el cual la mayor parte del etileno presente en la fracción B es convertida en 1,2-dicloroetano, donde dicho 1,2-dicloroetano obtenido se separa del flujo de productos derivado del reactor de oxiclорación y se agrega opcionalmente al DCE formado en el reactor de cloración; y

h) el flujo de productos derivado del reactor de oxiclорación, del cual se ha extraído el 1,2-dicloroetano, es reciclado hacia la etapa a).

De acuerdo con un segundo modo preferido del proceso para la elaboración de DCE comenzando a partir de una fuente de etano de acuerdo con la invención, se efectúa el paso e).

De acuerdo con este segundo modo preferido, el proceso de acuerdo con la invención se caracteriza en que:

a) el flujo de etano es sometido a una oxideshidrogenación catalítica que produce una mezcla de gases que contiene etileno, etano no convertido, agua y constituyentes secundarios;

b) dicha mezcla de gases opcionalmente se lava y se seca, produciendo así una mezcla de gases seca;

c) después de una etapa de purificación opcional adicional, dicha mezcla de gases seca es sometida a una absorción A1 que consiste en la separación de dicha mezcla de gases en una fracción enriquecida con los

compuestos que son más livianos que etileno que contienen algo del etileno (fracción A) y en una fracción F1;

d) la fracción A es desviada hacia un reactor de cloración en la cual la mayor parte del etileno presente en la fracción A es convertido en 1,2-dicloroetano y el 1,2-dicloroetano obtenido se separa del flujo de productos derivado del reactor de cloración;

e) el flujo de productos derivado del reactor de cloración, del cual se ha extraído opcionalmente el 1,2-dicloroetano, es sometido a una absorción A2 que consiste en la separación de dicho flujo en una fracción enriquecida con etano F2 que luego es enviada nuevamente a la fracción F1, y en una fracción enriquecida con compuestos que son más livianos que el etano F2';

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

g) la fracción B es desviada hacia un reactor de oxiclорación en el cual la mayor parte del etileno presente en la fracción B es convertida en 1,2-dicloroetano, donde dicho 1,2-dicloroetano obtenido se separa del flujo de productos derivado del reactor de oxiclорación y se agrega opcionalmente al DCE formado en el reactor de cloración; y

h) el flujo de productos derivado del reactor de oxiclорación, del cual se ha extraído el 1,2-dicloroetano, es reciclado hacia la etapa a).

El primer modo preferido del proceso de acuerdo con la invención se prefiere particularmente frente al segundo modo.

El DCE obtenido por cloración y por oxiclорación del etileno puede

convertirse luego en VC.

Por ello, la invención también se relaciona con un proceso de elaboración de VC. Para tal fin, la invención se relaciona con un proceso de elaboración de VC caracterizado porque:

a) un flujo de etano es sometido a una oxideshidrogenación catalítica que produce una mezcla de gases que contiene etileno, etano no convertido, agua y constituyentes secundarios;

b) dicha mezcla de gases opcionalmente se lava y se seca, produciendo así una mezcla de gases seca;

c) después de una etapa de purificación opcional adicional, dicha mezcla de gases seca es sometida a una absorción A1 que consiste en la separación de dicha mezcla de gases en una fracción enriquecida con los compuestos que son más livianos que etileno que contienen algo del etileno (fracción A) y en una fracción F1;

d) la fracción A es desviada hacia un reactor de cloración en el cual la mayor parte del etileno presente en la fracción A es convertida en 1,2-dicloroetano y, opcionalmente, el 1,2-dicloroetano obtenido es separado del flujo de productos derivado del reactor de cloración;

e) opcionalmente, el flujo de productos derivado del reactor de cloración, del cual se ha extraído opcionalmente el 1,2-dicloroetano, es sometido a una absorción A2 que consiste en la separación de dicho flujo en una fracción enriquecida con etano F2 que luego es enviada nuevamente a la fracción F1, y en una fracción enriquecida con compuestos que son más livianos que el etano F2';

f) la fracción F1, que opcionalmente contiene a la fracción F2 recuperada en la etapa e) de absorción A2, es sometida a una desorción D que

consiste en separar la fracción F1 en una fracción enriquecida con etileno (fracción B) y en una fracción F3, que opcionalmente contiene al 1,2-dicloroetano formado en el reactor de cloración que luego se extrae si no ha sido extraído previamente, que es reciclada a por lo menos una de las etapas de absorción, opcionalmente después de un tratamiento adicional destinado a reducir la concentración de compuestos que son más pesados que el etano en la fracción F3;

g) la fracción B es desviada hacia un reactor de oxiclорación en el cual la mayor parte del etileno presente en la fracción B es convertido en 1,2-dicloroetano, el 1,2-dicloroetano obtenido es separado del flujo de productos derivado del reactor de oxiclорación y opcionalmente se agrega al 1,2-dicloroetano formado en el reactor de cloración;

h) el flujo de productos derivado del reactor de oxiclорación, del cual se ha extraído el 1,2-dicloroetano, que opcionalmente contiene un flujo de etano adicional introducido previamente en una de las etapas b) a g), es reciclado opcionalmente hacia la etapa a) opcionalmente después de haber purgado los gases y/o después de un tratamiento opcional con el fin de eliminar los productos clorados contenidos en el mismo;

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

Las condiciones y preferencias particulares definidas para el proceso de elaboración de DCE de acuerdo con la invención se pueden aplicar al proceso de elaboración de VC de acuerdo con la invención.

Las condiciones bajo las cuales se puede efectuar la pirólisis son conocidas por el especialista en la técnica. Esta pirólisis se logra ventajosamente por reacción en fase gaseosa en un horno de tubo. Las

temperaturas habituales de pirólisis comprenden entre 400 y 600°C, con preferencia por el rango entre 480°C y 540°C. El tiempo de residencia comprende ventajosamente entre 1 y 60 segundos, con preferencia en el rango entre 5 y 25 segundos. El índice de conversión de DCE está limitado ventajosamente a un valor entre un 45 y 75% con el fin de limitar la formación de productos secundarios y de incrustaciones en los quemadores. Las siguientes etapas permiten, con el uso de cualquier dispositivo conocido, recolectar el VC purificado y el cloruro de hidrógeno que será enriquecido preferencialmente en la oxiclорación. Después de la purificación, el DCE no convertido es desviado ventajosamente otra vez hacia el horno de pirólisis.

Además, la invención también se relaciona con un proceso de elaboración de PVC. Para tal fin, la invención se relaciona con un proceso de elaboración de PVC caracterizado por cuanto:

- a) un flujo de etano es sometido a una oxideshidrogenación catalítica que produce una mezcla de gases que contiene etileno, etano no convertido, agua y constituyentes secundarios;
- b) dicha mezcla de gases opcionalmente se lava y se seca, produciendo así una mezcla de gases seca;
- c) después de una etapa de purificación opcional adicional, dicha mezcla de gases seca es sometida a una absorción A1 que consiste en la separación de dicha mezcla de gases en una fracción enriquecida con los compuestos que son más livianos que etileno que contienen algo del etileno (fracción A) y en una fracción F1;
- d) la fracción A es desviada hacia un reactor de cloración en el cual la mayor parte del etileno presente en la fracción A es convertida en 1,2-dicloroetano y, opcionalmente, el 1,2-dicloroetano obtenido es separado del

flujo de productos derivado del reactor de cloración;

e) opcionalmente, el flujo de productos derivado del reactor de cloración, del cual se ha extraído opcionalmente el 1,2-dicloroetano, es sometido a una absorción A2 que consiste en la separación de dicho flujo en una fracción enriquecida con etano F2 que luego es enviada nuevamente a la fracción F1, y en una fracción enriquecida con compuestos que son más livianos que el etano F2';

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

g) la fracción B es desviada hacia un reactor de oxiclорación en el cual la mayor parte del etileno presente en la fracción B es convertido en 1,2-dicloroetano, el 1,2-dicloroetano obtenido es separado del flujo de productos derivado del reactor de oxiclорación y opcionalmente se agrega al 1,2-dicloroetano formado en el reactor de cloración;

h) el flujo de productos derivado del reactor de oxiclорación, del cual se ha extraído el 1,2-dicloroetano, que opcionalmente contiene un flujo adicional de etano introducido previamente en una de las etapas b) a g), es reciclado opcionalmente hacia la etapa a) opcionalmente después de haber purgado los gases y/o después de un tratamiento adicional opcional con el fin

de eliminar los productos clorados contenidos en el mismo;

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

j) El VC es polimerizado para producir PVC.

Las condiciones y preferencias particulares definidas para el proceso de elaboración de DCE y el proceso de elaboración de VC de acuerdo con la invención se aplican al proceso de elaboración de PVC de acuerdo con la invención.

El proceso de elaboración de PVC puede ser un proceso de polimerización por lotes, en solución o en dispersión acuosa, preferentemente se trata de un proceso de polimerización en dispersión acuosa.

La expresión "polimerización en dispersión acuosa" significa una polimerización radical en suspensión acuosa y también una polimerización radical en una emulsión acuosa y polimerización en una microsuspensión acuosa.

La expresión "polimerización radical en suspensión acuosa" significa cualquier proceso de polimerización de radicales efectuada en un medio acuoso en presencia de dispersantes y de iniciadores de radicales solubles en aceite.

La expresión "polimerización radical en emulsión acuosa" significa cualquier proceso de polimerización de radicales efectuada en un medio acuoso en presencia de emulsionantes y de iniciadores de radicales solubles en agua.

La expresión "polimerización en microsuspensión acuosa", también denominada polimerización en dispersión acuosa homogénea, significa cualquier proceso de polimerización de radicales en el cual se emplean

iniciadores solubles en aceite y se prepara una emulsión de gotas de monómeros en virtud de una poderosa agitación mecánica y presencia de emulsionantes.

Con relación a un proceso de craqueo térmico simplificado similar, el proceso de acuerdo con la invención que emplea una etapa ODH tiene la ventaja de combinar una etapa endotérmica (etano convertido en etileno) con una etapa exotérmica de producción de agua, de conducirse a una temperatura moderada y de evitar la necesidad de proveer el calor de reacción a una temperatura elevada.

El proceso de acuerdo con la invención también presenta la ventaja de permitir el reciclaje del flujo de productos derivado de la oxiclорación, del cual se ha extraído el DCE, hacia la etapa ODH, asegurando de esa manera una mayor conversión de etano en etileno. Además, dada la temperatura moderada de ODH con relación al craqueo térmico, aún si este flujo reciclado contiene trazas de productos orgánicos clorados, tal como DCE, su presencia no causa problemas con respecto al comportamiento del material y de corrosión como se observa en el caso de un craqueo térmico a más de 800 °C. La presencia de productos clorados también puede ser ventajoso por cuanto permite un incremento de la eficacia de la reacción ODH.

El proceso de acuerdo con la invención presenta la ventaja de no generar compuestos que comprenden al menos 3 átomos de carbono en cantidades problemáticas, siendo estos compuestos en general los responsables de una cierta inhibición durante la pirólisis del DCE. Esta inhibición se debe a la formación de derivados tales como 1,2-dicloropropano y monocloropropenos. Su aptitud para formar radicales alilo estables explica su poderoso efecto inhibitor sobre la pirólisis de DCE que se realiza por la ruta

radical. La formación de estos productos secundarios que contienen 3 átomos de carbono y productos secundarios más pesados constituye además un consumo innecesario de reactivos en la oxiclорación y en la clорación, o genera costos para destruir los mismos. Además, estos compuestos pesados contribuyen en la contaminación de las columnas y de los evaporadores.

Dado que la reacción ODH tiene lugar a una menor temperatura que la del craqueo térmico, el proceso de acuerdo con la invención se caracteriza ventajosamente, además, por el hecho que la formación de los compuestos pesados por oligomerización es mucho menor.

El proceso de acuerdo con la invención que emplea una etapa ODH también tiene la ventaja de limitar la conversión pasando a la ODH sin tener que recurrir a separaciones costosas, tal como las que requieren destilación de etileno.

Otra ventaja del proceso de acuerdo con la invención es que permite contar, en el mismo sitio industrial, con un proceso completamente integrado que comprende desde la fuente hidrocarbonada - principalmente etano - hasta el polímero obtenido comenzando con el monómero elaborado.

La segunda variante del proceso de acuerdo con la invención, según la cual la ODH tiene lugar a temperaturas menores o iguales a 650°C, tiene la ventaja de generar cantidades muy pequeñas de hidrógeno, responsable de numerosas desventajas.

A continuación, se ilustrará el primer modo preferido del proceso de acuerdo con la invención con referencia a la figura que acompaña a la presente descripción. Esta figura consiste de la Figura 1 adjunta, que representa esquemáticamente una realización del proceso de elaboración de DCE de acuerdo con la invención.

90

La fuente de etano 1 y la fuente de oxígeno 2 se introducen en el reactor 3 con el fin de someterlas a una ODH en el mismo. La mezcla de gases que contiene etileno, etano no convertido, agua y constituyentes secundarios 4 producida durante el paso de ODH es sometida a lavado y secado en 5 para eliminar los productos secundarios, así como agua (6), de la misma. Después de un paso de purificación adicional opcional, la mezcla de gases seca formada 7 es desviada luego a una columna de absorción 8 equipada con un condensador. El agente de lavado de la columna de desorción 9 se introduce en la columna de absorción 8 a través de la línea 10, después de su enfriamiento y represurización, respectivamente, en los intercambiadores 11 y 11' y la bomba 12. Se agrega agente de lavado fresco a través de la línea 13 al agente de lavado de la columna 9 y una purga 13bis que desvía al agente de lavado hacia un tratamiento adicional (no se muestra) destinado a reducir la concentración de los compuestos que son más pesados que etano en el agente de lavado de modo tal que luego es desviado nuevamente hacia la línea 10.

Después de pasar a la columna 8, la mezcla de gases seca 7 se separa en la fracción 14 que sale de la parte superior de la columna 8 y en la fracción 15 que sale de la base de la columna 8. La fracción 14, enriquecida con los compuestos que son más livianos que el etileno que contiene algo del etileno, es desviada hacia un sector de cloración 16 que comprende al reactor de cloración provisto de cloro 17 y el equipo necesario para la separación del 1,2-dicloroetano formado 18, en particular por condensación y separación gas/líquido, del flujo de productos derivado del reactor de cloración y eliminación de los gases residuales 18bis no convertidos en la cloración, entre otros hidrógeno, que pueden ser valorados térmicamente, químicamente o hidráulicamente.

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

Después de pasar a la columna de desorción 9 equipada con un calderín inferior y un condensador superior, la fracción 15 se separa en la fracción 19 que sale de la parte superior de la columna 9 y en la fracción 20 que sale de la base de la columna 9. La fracción 19, que se caracteriza por un contenido muy bajo de hidrógeno, es desviada hacia la unidad de oxícloración de etileno 21 provista de oxígeno 22 y de cloruro de hidrógeno 23. La fracción 20 que contiene principalmente DCE es desviada nuevamente a la columna 8 a través de la línea 10 según se explicó previamente. Los intercambiadores 11 y 16' están acoplados entre sí con el fin de ahorrar energía.

El flujo de productos 25 derivado del reactor de oxícloración se separa en 21bis en DCE 24 acompañado de productos secundarios licuados, entre otros agua, por condensación seguido por lavado y separación gas/líquido. El flujo de productos 26 derivado del reactor de oxícloración del cual se ha extraído el DCE 24 es reciclado luego hacia el reactor 3.

A continuación, se ilustrará el segundo modo preferido del proceso de acuerdo con la invención con referencia a la figura que acompaña a la presente descripción. Esta figura consiste de la Figura 2 adjunta, que representa esquemáticamente una realización del proceso de elaboración de DCE de acuerdo con la invención.

La fuente de etano 1 y la fuente de oxígeno 2 se introducen en el reactor 3 con el fin de someterlas a una ODH en el mismo. La mezcla de gases que contiene etileno, etano no convertido, agua y constituyentes secundarios 4 producidos durante el paso de ODH es sometida a lavado y secado en 5 con el

92

fin de eliminar los productos secundarios, así como agua (6), de la misma. Después de un paso de purificación adicional opcional, la mezcla de gases seca formada 7 es desviada luego a una columna de absorción 8 equipada con un condensador. El agente de lavado de la columna de desorción 9 se introduce en la columna de absorción 8 a través de la línea 10, después de su enfriamiento y represurización, respectivamente, en los intercambiadores 11 y 11' y la bomba 12. Se agrega agente de lavado fresco a través de la línea 13 al agente de lavado de la columna 9 y una purga 13bis que desvía al agente de lavado hacia un tratamiento adicional (no se muestra) destinado a reducir la concentración de los compuestos que son más pesados que etano en el agente de lavado de modo tal que luego es desviado nuevamente a la línea 10.

Después de pasar a la columna 8, la mezcla de gases seca 7 se separa en la fracción 14 que sale de la parte superior de la columna 8 y en la fracción 15 que sale de la base de la columna 8. La fracción 14, enriquecida con los compuestos que son más livianos que el etileno que contiene algo del etileno, es desviada hacia un sector de cloración 16 que comprende al reactor de cloración provista de cloro 17 y el equipo necesario para la separación del 1,2-dicloroetano formado 18, en particular por condensación y separación gas/líquido, del flujo de productos derivado del reactor de cloración.

El flujo de productos 26 derivado del sector de cloración, del cual se ha extraído el 1,2-dicloroetano, es desviado hacia una columna de absorción 27 equipada con un condensador y provista del agente de lavado 28 donde se separa en una fracción enriquecida con etano 29 que es desviada nuevamente a la fracción 15 y en una fracción enriquecida con compuestos más livianos que el etano 30, que pueden ser valoradas térmicamente, químicamente o hidráulicamente.

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

Después de pasar a la columna de desorción 9 equipada con un calderín inferior y un condensador superior, la fracción 15 se separa en la fracción 19 que sale de la parte superior de la columna 9 y en la fracción 20 que sale de la base de la columna 9. La fracción 19, que se caracteriza por un contenido muy bajo de hidrógeno, es desviada hacia la unidad de oxiclорación de etileno 21 provista de oxígeno 22 y de cloruro de hidrógeno 23. La fracción 20 que contiene principalmente DCE es desviada nuevamente a la columna 8 a través de la línea 10 según se explicó previamente. Los intercambiadores 11 y 16' están acoplados entre sí con el fin de ahorrar energía.

El flujo de productos 25 derivado del reactor de oxiclорación se separa en 21bis en DCE 24 acompañado de productos secundarios licuados, entre otros agua, por condensación seguido por lavado y separación gas/líquido. El flujo de productos 31 derivado del reactor de oxiclорación del cual se ha extraído el DCE 24 es reciclado luego hacia el reactor 3.

REIVINDICACIONES:

1. Proceso de elaboración de 1,2-dicloroetano comenzando a partir de un flujo de etano, CARACTERIZADO PORQUE:

- a) el flujo de etano es sometido a una oxideshidrogenación catalítica que produce una mezcla de gases que contiene etileno, etano no convertido, agua y constituyentes secundarios;
- b) dicha mezcla de gases opcionalmente se lava y se seca, produciendo así una mezcla de gases seca;
- c) después de una etapa de purificación opcional adicional, dicha mezcla de gases seca es sometida a una absorción A1 que consiste en la separación de dicha mezcla de gases en una fracción enriquecida con los compuestos que son más livianos que etileno que contienen algo del etileno (fracción A) y en una fracción F1;
- d) la fracción A es desviada hacia un reactor de cloración en el cual la mayor parte del etileno presente en la fracción A es convertida en 1,2-dicloroetano y, opcionalmente, el 1,2-dicloroetano obtenido es separado del flujo de productos derivado del reactor de cloración;
- e) opcionalmente, el flujo de productos derivado del reactor de cloración, del cual se ha extraído opcionalmente el 1,2-dicloroetano, es sometido a una absorción A2 que consiste en la separación de dicho flujo en una fracción enriquecida con etano F2 que luego es enviada nuevamente a la fracción F1, y en una fracción enriquecida con compuestos que son más livianos que el etano F2';
- f) la fracción F1, que opcionalmente contiene a la fracción F2 recuperada en la etapa e) de absorción A2, es sometida a una desorción D que consiste en separar la fracción F1 en una fracción enriquecida con etileno (fracción B) y en

una fracción F3, que opcionalmente contiene al 1,2-dicloroetano formado en el reactor de cloración que luego se extrae si no ha sido extraído previamente, que es reciclada a por lo menos una de las etapas de absorción, opcionalmente después de un tratamiento adicional destinado a reducir la concentración de compuestos que son más pesados que el etano en la fracción F3;

g) la fracción B es desviada hacia un reactor de oxiclорación en el cual la mayor parte del etileno presente en la fracción B es convertido en 1,2-dicloroetano, el 1,2-dicloroetano obtenido es separado del flujo de productos derivado del reactor de oxiclорación y opcionalmente se agrega al 1,2-dicloroetano formado en el reactor de cloración; y

h) el flujo de productos derivado del reactor de oxiclорación, del cual se ha extraído el 1,2-dicloroetano, que opcionalmente contiene un flujo de etano adicional introducido previamente en una de las etapas b) a g), es reciclado opcionalmente hacia la etapa a) opcionalmente después de haber purgado los gases y/o después de un tratamiento opcional con el fin de eliminar los productos clorados contenidos en el mismo.

2. El proceso de acuerdo con la cláusula 1, CARACTERIZADO PORQUE la fuente de etano contiene al menos un 80% en volumen de etano.

3. El proceso de acuerdo con la cláusula 1, CARACTERIZADO PORQUE la fuente de etano contiene al menos un 98% en volumen de etano.

4. El proceso de acuerdo con la cláusula 1, CARACTERIZADO PORQUE la oxideshidrogenación catalítica de la etapa a) tiene lugar a una temperatura menor o igual a 650°C.

5. El proceso de acuerdo con la cláusula 1, CARACTERIZADO PORQUE durante el paso b), dicha mezcla de gases se lava y luego se seca, produciendo así una mezcla de gases seca.

6. El proceso de acuerdo con la cláusula 1, CARACTERIZADO PORQUE durante el paso c) de absorción A1, la mezcla de gases seca se pone en contacto con un agente de lavado que contiene 1,2-dicloroetano.
7. El proceso de acuerdo con la cláusula 1, CARACTERIZADO PORQUE la fracción A contiene al menos 70% en peso de los compuestos que son más livianos que el etileno contenidos en la mezcla de gases seca.
8. El proceso de acuerdo con la cláusula 1, CARACTERIZADO PORQUE la fracción B se caracteriza por un contenido de etileno mayor que o igual a un 2% en volumen con relación al volumen de la fracción B.
9. El proceso de acuerdo con la cláusula 1, CARACTERIZADO PORQUE no se efectúa el paso e).
10. Proceso para elaborar cloruro de vinilo, CARACTERIZADO PORQUE:
 - a) un flujo de etano es sometido a una oxideshidrogenación catalítica que produce una mezcla de gases que contiene etileno, etano no convertido, agua y constituyentes secundarios;
 - b) dicha mezcla de gases opcionalmente se lava y se seca, produciendo así una mezcla de gases seca;
 - c) después de una etapa de purificación opcional adicional, dicha mezcla de gases seca es sometida a una absorción A1 que consiste en la separación de dicha mezcla de gases en una fracción enriquecida con los compuestos que son más livianos que etileno que contienen algo del etileno (fracción A) y en una fracción F1;
 - d) la fracción A es desviada hacia un reactor de cloración en el cual la mayor parte del etileno presente en la fracción A es convertida en 1,2-dicloroetano y, opcionalmente, el 1,2-dicloroetano obtenido es separado del flujo de productos derivado del reactor de cloración;

- e) opcionalmente, el flujo de productos derivado del reactor de cloración, del cual se ha extraído opcionalmente el 1,2-dicloroetano, es sometido a una absorción A2 que consiste en la separación de dicho flujo en una fracción enriquecida con etano F2 que luego es enviada nuevamente a la fracción F1, y en una fracción enriquecida con compuestos que son más livianos que el etano F2';
- f) la fracción F1, que opcionalmente contiene a la fracción F2 recuperada en la etapa e) de absorción A2, es sometida a una desorción D que consiste en separar la fracción F1 en una fracción enriquecida con etileno (fracción B) y en una fracción F3, que opcionalmente contiene al 1,2-dicloroetano formado en el reactor de cloración que luego se extrae si no ha sido extraído previamente, que es reciclada a por lo menos una de las etapas de absorción, opcionalmente después de un tratamiento adicional destinado a reducir la concentración de compuestos que son más pesados que el etano en la fracción F3;
- g) la fracción B es desviada hacia un reactor de oxiclорación en el cual la mayor parte del etileno presente en la fracción B es convertido en 1,2-dicloroetano, el 1,2-dicloroetano obtenido es separado del flujo de productos derivado del reactor de oxiclорación y opcionalmente se agrega al 1,2-dicloroetano formado en el reactor de cloración;
- h) el flujo de productos derivado del reactor de oxiclорación, del cual se ha extraído el 1,2-dicloroetano, que opcionalmente contiene un flujo de etano adicional introducido previamente en una de las etapas b) a g), es reciclado opcionalmente hacia la etapa a) opcionalmente después de haber purgado los gases y/o después de un tratamiento opcional con el fin de eliminar los productos clorados contenidos en el mismo;
- i) el 1,2-dicloroetano obtenido es sometido a una pirólisis produciendo así

2B

VC.

11. Proceso de elaboración de cloruro de polivinilo, CARACTERIZADO PORQUE:

- a) un flujo de etano es sometido a una oxideshidrogenación catalítica que produce una mezcla de gases que contiene etileno, etano no convertido, agua y constituyentes secundarios;
- b) dicha mezcla de gases opcionalmente se lava y se seca, produciendo así una mezcla de gases seca;
- c) después de una etapa de purificación opcional adicional, dicha mezcla de gases seca es sometida a una absorción A1 que consiste en la separación de dicha mezcla de gases en una fracción enriquecida con los compuestos que son más livianos que etileno que contienen algo del etileno (fracción A) y en una fracción F1;
- d) la fracción A es desviada hacia un reactor de cloración en el cual la mayor parte del etileno presente en la fracción A es convertida en 1,2-dicloroetano y, opcionalmente, el 1,2-dicloroetano obtenido es separado del flujo de productos derivado del reactor de cloración;
- e) opcionalmente, el flujo de productos derivado del reactor de cloración, del cual se ha extraído opcionalmente el 1,2-dicloroetano, es sometido a una absorción A2 que consiste en la separación de dicho flujo en una fracción enriquecida con etano F2 que luego es enviada nuevamente a la fracción F1, y en una fracción enriquecida con compuestos que son más livianos que el etano F2';
- f) la fracción F1, que opcionalmente contiene a la fracción F2 recuperada en la etapa e) de absorción A2, es sometida a una desorción D que consiste en separar la fracción F1 en una fracción enriquecida con etileno (fracción B) y en

99

una fracción F3, que opcionalmente contiene al 1,2-dicloroetano formado en el reactor de cloración que luego se extrae si no ha sido extraído previamente, que es reciclada a por lo menos una de las etapas de absorción, opcionalmente después de un tratamiento adicional destinado a reducir la concentración de compuestos que son más pesados que el etano en la fracción F3;

g) la fracción B es desviada hacia un reactor de oxiclорación en el cual la mayor parte del etileno presente en la fracción B es convertido en 1,2-dicloroetano, el 1,2-dicloroetano obtenido es separado del flujo de productos derivado del reactor de oxiclорación y opcionalmente se agrega al 1,2-dicloroetano formado en el reactor de cloración;

h) el flujo de productos derivado del reactor de oxiclорación, del cual se ha extraído el 1,2-dicloroetano, que opcionalmente contiene un flujo de etano adicional introducido previamente en una de las etapas b) a g), es reciclado opcionalmente hacia la etapa a) opcionalmente después de haber purgado los gases y/o después de un tratamiento opcional con el fin de eliminar los productos clorados contenidos en el mismo;

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

j) el VC es polimerizado para producir PVC.

p.p. Solvay (Société Anonyme)

PROCESO DE ELABORACIÓN DE 1,2-DICLOROETANO

RESUMEN

Proceso de elaboración de 1,2-dicloroetano comenzando a partir de un flujo de etano, donde:

a) el flujo de etano es sometido a una oxideshidrogenación catalítica que produce una mezcla de gases que contiene etileno, etano no convertido, agua y constituyentes secundarios;

b) dicha mezcla de gases opcionalmente se lava y se seca, produciendo así una mezcla de gases seca;

c) después de una etapa de purificación opcional adicional, dicha mezcla de gases seca es sometida a una absorción A1 que consiste en la separación de dicha mezcla de gases en una fracción enriquecida con los compuestos que son más livianos que etileno que contienen algo del etileno (fracción A) y en una fracción F1;

d) la fracción A es desviada hacia un reactor de cloración en el cual la mayor parte del etileno presente en la fracción A es convertida en 1,2-dicloroetano y, opcionalmente, el 1,2-dicloroetano obtenido es separado del flujo de productos derivado del reactor de cloración;

e) opcionalmente, el flujo de productos derivado del reactor de cloración, del cual se ha extraído opcionalmente el 1,2-dicloroetano, es sometido a una absorción A2 que consiste en la separación de dicho flujo en una fracción enriquecida con etano F2 que luego es enviada nuevamente a la fracción F1, y en una fracción enriquecida con compuestos que son más livianos que el etano F2';

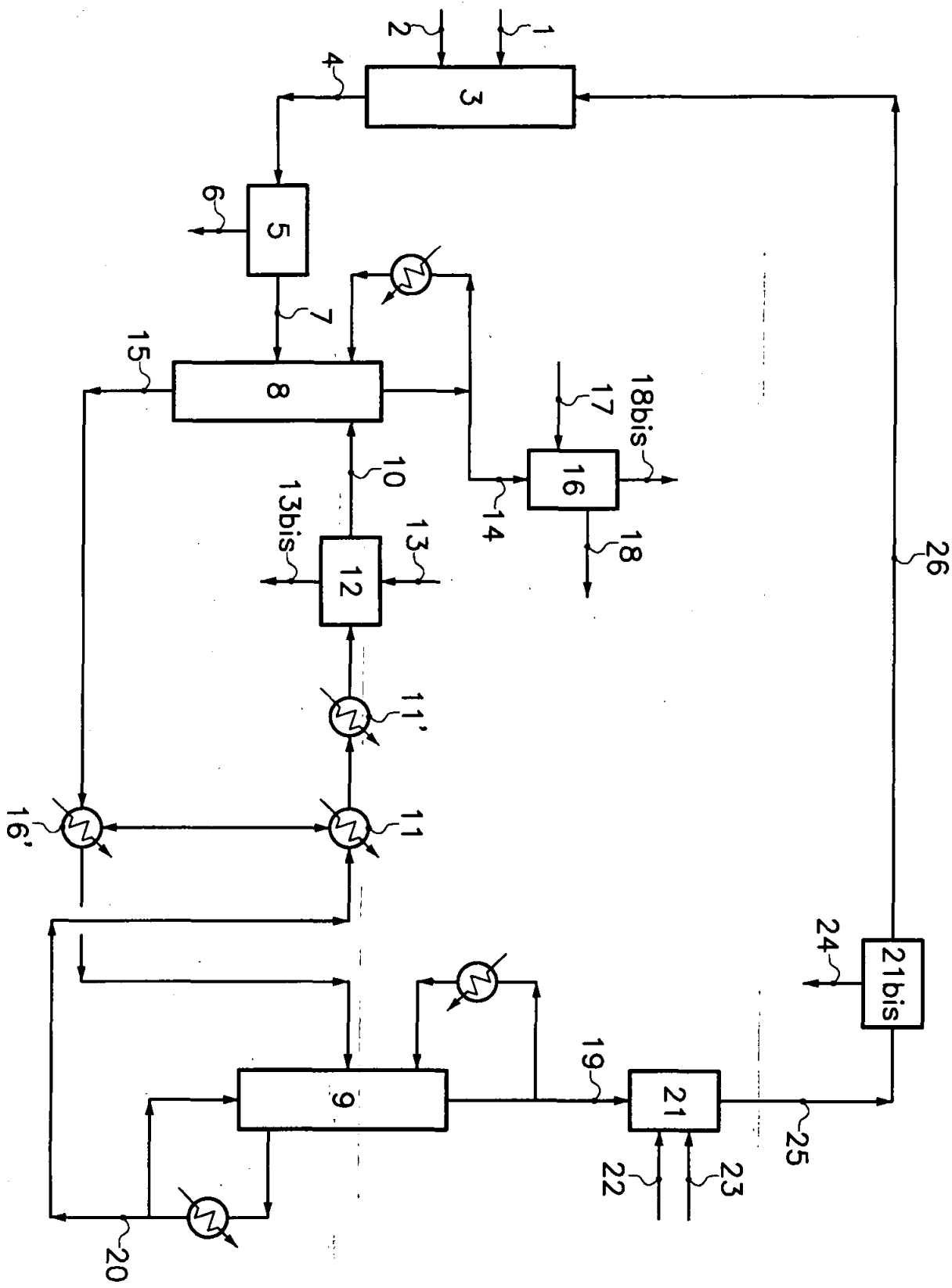
f) la fracción F1, que opcionalmente contiene a la fracción F2 recuperada en la etapa e) de absorción A2, es sometida a una desorción D que

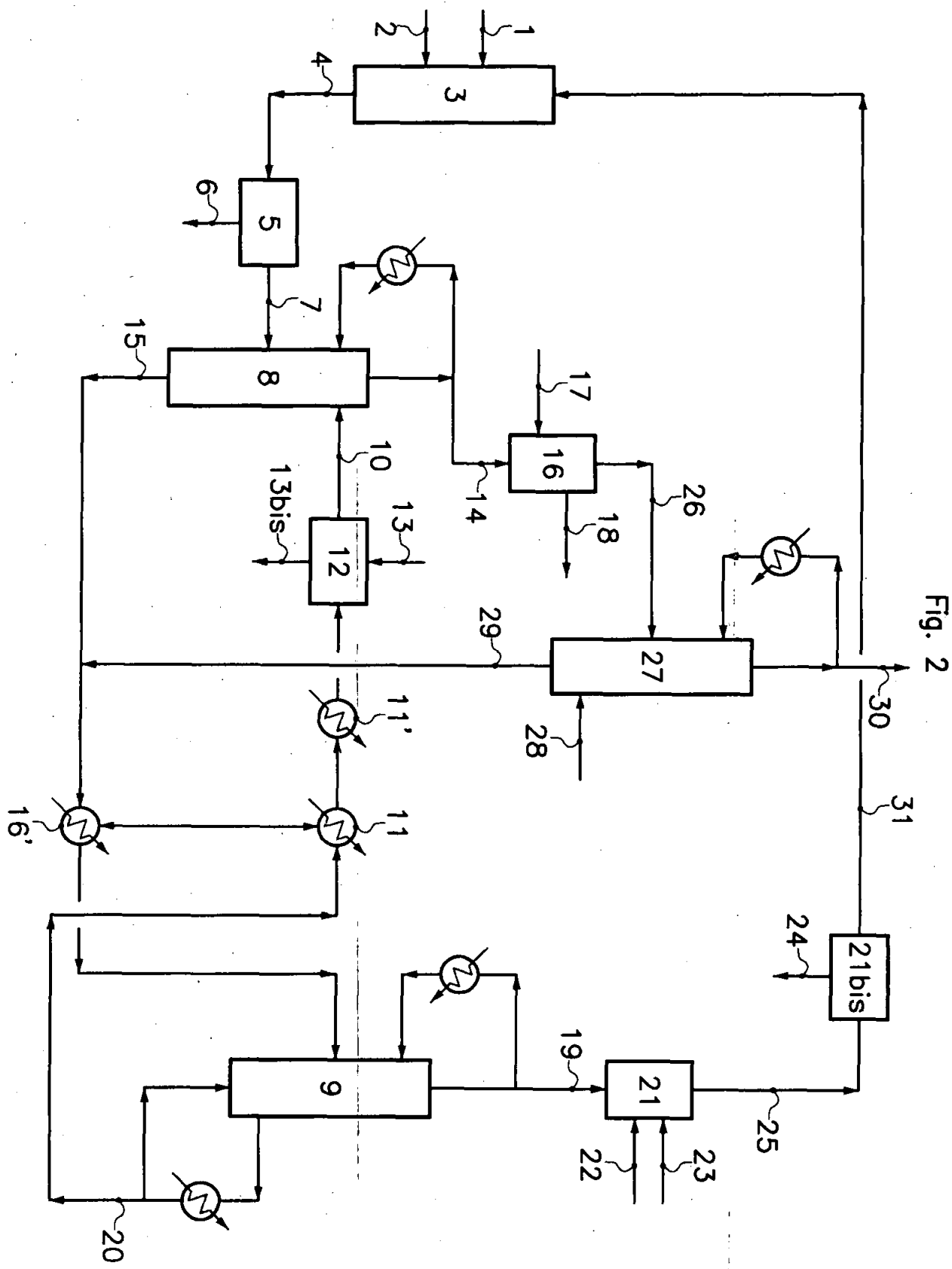
consiste en separar la fracción F1 en una fracción enriquecida con etileno (fracción B) y en una fracción F3, que opcionalmente contiene al 1,2-dicloroetano formado en el reactor de cloración que luego se extrae si no ha sido extraído previamente, que es reciclada a por lo menos una de las etapas de absorción, opcionalmente después de un tratamiento adicional destinado a reducir la concentración de compuestos que son más pesados que el etano en la fracción F3;

g) la fracción B es desviada hacia un reactor de oxiclорación en el cual la mayor parte del etileno presente en la fracción B es convertido en 1,2-dicloroetano, el 1,2-dicloroetano obtenido es separado del flujo de productos derivado del reactor de oxiclорación y opcionalmente se agrega al 1,2-dicloroetano formado en el reactor de cloración; y

h) el flujo de productos derivado del reactor de oxiclорación, del cual se ha extraído el 1,2-dicloroetano, que opcionalmente contiene un flujo de etano adicional introducido previamente en una de las etapas b) a g), es reciclado opcionalmente hacia la etapa a) opcionalmente después de haber purgado los gases y/o después de un tratamiento opcional con el fin de eliminar los productos clorados contenidos en el mismo.

Fig. 1





10A

PCT REQUEST

Print Out (Original in Electronic Form)

0	For receiving Office use only	
0-1	International Application No.	PCT/EP2007/056264
0-2	International Filing Date	22 JUN 2007 (22.06.2007)
0-3	Name of receiving Office and "PCT International Application"	RO/EP
0-4	Form PCT/RO/101 PCT Request	
0-4-1	Prepared Using	PCT Online Filing Version 3.5.000.186 MT/FOP 20020701/0.20.5.5
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 2006/26
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 BRUXELLES 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

PCT REQUEST

Print Out (Original in Electronic Form)

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)	BALTHASART, Dominique
III-1-5	Address	Rue du Château Beyaerd, 150 1120 BRUSSELS Belgium
III-1-6	State of nationality	BE
III-1-7	State of residence	BE
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)	STREBELLE, Michel
III-2-5	Address	Rue Sombre, 84 1150 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)	VANDE GUCHT, Anne
IV-1-2	Address	SOLVAY (Société Anonyme) Rue de Ransbeek, 310 1120 BRUXELLES Belgium
IV-1-3	Telephone No.	32 2 264 2206
IV-1-4	Facsimile No.	32 2 264 2955
IV-1-5	e-mail	anne.vandegucht@solvay.com
IV-1-6	Agent's registration No.	100038980
IV-2	Additional agent(s)	
IV-2-1	Name(s)	additional agent(s) with same address as first named agent JACQUES, Philippe(100037181); MROSS, Stefan(100054917); GILLIARD, Pierre(100058553)

PCT REQUEST

Print Out (Original in Electronic Form)

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	26 June 2006 (26.06.2006)	
VI-1-2	Number	0605717	
VI-1-3	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	26 June 2006 (26.06.2006)	
VII-2-2	Number	FA 680446	
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	33	✓
IX-3	Claims	5	✓
IX-4	Abstract	2	✓
IX-5	Drawings	2	✓
IX-7	TOTAL	46	

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	1	
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	BE, Solvay S.A., P. Jacques 7578	
X-1-3	Capacity	(Representative)	

FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	Date of actual receipt of the purported international application	22 JUN 2007 (22.06.2007)
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	
------	--	--

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

VANDE GUCHT, Anne
SOLVAY (Société Anonyme)
Rue de Ransbeek, 310
B-1120 Bruxelles
BELGIQUE

Date of mailing (day/month/year) 18 September 2007 (18.09.2007)	
Applicant's or agent's file reference S 2006/26	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP2007/056264	International filing date (day/month/year) 22 June 2007 (22.06.2007)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 26 June 2006 (26.06.2006)
Applicant SOLVAY (Société Anonyme) et al	

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
3. (If applicable) An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
26 June 2006 (26.06.2006)	0605717	FR	07 September 2007 (07.09.2007)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Agnes Wittmann-Regis

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Telephone No. +41 22 338 74 06