

253.719



253719

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

FABRERWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CLORURO DE VINILO POR SEPARACION TERMICA DE HCl PARTIENDO DE DICLORETANO".

- - - - -

Memoria descriptiva

Es conocido el procedimiento de obtener cloruro de vinilo por separación de HCl partiendo de dicloroetano en el estado de vapor, a una temperatura de por lo menos unos 400^o C., en ausencia de catalizadores (Patente Británica 363.009). Para ello, se trabaja a presión normal, formándose sin embargo importantes cantidades de carbono y de compuestos del tipo del alquitrán.

Se conoce además el procedimiento de transformar en halogenuro de hidrógeno y olefinas halogenadas, alcanos dihalogenados por calentamiento en tubos vacíos a presiones comprendidas entre 0,02 y 2 atmósferas. En este procedimiento, puede

2-

253719



eventualmente diluirse la mezcla de reacción con gases inertes, con lo cual se reduce la descomposición y la formación de alquitrán. Pero también siguiendo este procedimiento se forma una importante cantidad de carbono y de compuestos del tipo del alquitrán. Se ha propuesto ya, por fin, realizar la reacción, a una presión de por ejemplo 2 atmósferas, en un tubo de reacción con un material de relleno constituido por arena gruesa, liberada dentro de amplios límites del hierro por ebullición con ácido clorhídrico concentrado. Aun cuando se reduce por este procedimiento la formación de carbono y de compuestos del tipo del alquitrán, no se consigue de modo alguno impedirla. A consecuencia de ello, la separación de carbono y de compuestos del tipo del alquitrán ocasiona, como en los procedimientos anteriormente mencionados, obstrucciones de conductos y reacciones secundarias que reducen el rendimiento de cloruro de vinilo. Por consiguiente, es necesario quemar de vez en cuando el relleno y limpiar mecánicamente los tubos. Además, con el procedimiento conocido no se obtienen sino rendimientos mínimos, y ello tanto que se trabaje con cuerpos de relleno como que se trabaje sin ellos.

Ahora bien, se ha comprobado que puede conseguirse una obtención particularmente buena de cloruro de vinilo, partiendo de dicloreanos, si se realiza la separación térmica del HCl a una presión de por lo menos 9 atmósferas en tubos vacíos. El procedimiento puede ser ejecutado en aparatos adecuados cualesquiera. Convenientemente, se trabaja de manera continua. Según la invención, se ejecuta por tanto el procedimiento en tubos que no contienen masas de contacto. La presión está prevista convenientemente de modo de que se pueda licuar la mezcla de reacción por enfriamiento a una temperatura no demasiado baja. En general, no son necesarias presiones superiores a 36 at-

253719



mósferas, aunque se trabaja ventajosamente a presiones superiores a 21 atmósferas, obteniéndose buenos rendimientos. El límite inferior se encuentra a unas 9 atmósferas. Hay que velar por que las secciones transversales de los tubos sigan siendo pequeñas, para evitar un tiempo de permanencia en los tubos demasiado grande a las temperaturas de separación. Los tiempos de permanencia están comprendidos en general entre unas fracciones de segundos aproximadamente hasta varios segundos. No es necesario elevar considerablemente la temperatura de separación en comparación con la separación a presión atmosférica. Se trabaja convenientemente a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 450º C. y 700º C.

Se ha observado que, en la separación a presión, la craquización de los hidrocarburos clorurados se produce en medida inferior que cuando se trabaja a presión normal. En la separación térmica a presión, el rendimiento es muy elevado y considerablemente superior al de los procedimientos conocidos, y ello independientemente de si se ejecuta la reacción en tubos llenos de cuerpo de relleno o no. El rendimiento puede ser por ejemplo tan grande que se transformen unos 120 - 150 kgs. de dicloretano por hora y por litro de espacio de reacción. Para evitar indeseables reacciones secundarias, es conveniente transformar el dicloretano sólo hasta un 40 - 70%. Pero también es posible elevar todavía más el grado de transformación sin que se formen cantidades notables de productos secundarios. Si se mantiene una elevada velocidad de paso en los tubos estrechos que hay convenientemente que emplear, no se produce prácticamente obstrucción alguna por la separación de hollín, que en sí es muy pequeña. La temperatura de la pared de los tubos de reacción, a consecuencia de la buena transmisión térmica debida a la turbulen

- 4 -

253719



cia de la corriente, puede ser mantenida relativamente baja. La
ejecución de la separación a elevada presión contribuye también
a mejorar la transmisión térmica en los tubos. El tratamiento de
la mezcla de reacción puede verificarse de distintas maneras,
75 siendo particularmente ventajoso someter a una destilación frac-
cionada, a presión elevada, la mezcla de reacción. Son para ello
de considerar presiones comprendidas entre unas 6 y 36 atmósfe-
ras. Se puede fraccionar periódicamente empleando una o varias
columnas, o bien realizar de forma continua la separación de la
80 mezcla de reacción. Por ejemplo, se puede trabajar de la siguien-
te manera: los gases de transformación que salen de los tubos de
reacción son purificados por un ciclón del carbono que se ha for-
mado y enfriados mediante un refrigerador de aire a unos 50 -
150° C. La mezcla enfriada, constituida por HCl, cloruro de vi-
85 nilo, dicloreto y pequeñas cantidades de gases inertes, es
sometida también a presión elevada, y convenientemente a la mis-
ma presión empleada para la separación, o a una presión inferior,
a una destilación fraccionada, de manera que primero se separa
el HCl, pudiéndose obtener mediante correspondiente enfriamiento
90 en un deflegmador un reflujo de HCl líquido. El HCl está libre
de componentes orgánicos y revela un excelente grado de pureza.
Como la proporción de los gases inertes producidos es muy peque-
ña en el presente procedimiento, puede mantenerse muy baja la
pérdida de HCl. Los gases no condensados, pueden ser eliminados
95 por expansión, previa condensación del HCl. El producto del co-
lector de la primera columna, constituido esencialmente por clo-
ruro de vinilo y por dicloreto sin transformar, es fracciona-
do también en una segunda columna que puede hacerse funcionar
a una presión correspondientemente inferior. El dicloreto no
100 transformado contiene sólo muy poco residuo y puede ser devuel-
to a la reacción después de una segunda destilación. El cloruro

253719



de vinilo que se ha formado es sometido convenientemente a un lavado con álcali, teniendo entonces un grado de pureza extraordinaria y siendo sin más adecuado para la polimerización. El procedimiento puede ser ejecutado, por ejemplo, en la instalación que se ve en el dibujo esquemático. El dicloretoano (y precisamente tanto el derivado 1,2 como el derivado 1,1) va desde el recipiente 1 a la bomba 2 que, en la parte siguiente de la instalación, produce una sobre presión de unas 25 atmósferas. Desde allí, el dicloretoano entra en el evaporador 3, donde es evaporado, y entra a una temperatura de unos 300º C. en el horno de reacción 4 propiamente dicho. En el tubo de reacción del horno 4 reina, por ejemplo, una temperatura de unos 500º C. La mezcla gaseosa que se forma en la transformación es enfriada primero a unos 50º C. en el refrigerador 5, entrando luego en la columna 6. También en la columna 6 reina una sobre presión de unas 25 atmósferas. De esta columna sale HCl que abandona la instalación por el tubo 7 y se dilata. El deflegmador 8 de la columna 6 es alimentado con salmuera de aproximadamente -10º C. En la parte ensanchada 9, que tiene una temperatura de unos 170º C., se recoge una mezcla constituida esencialmente por cloruro de vinilo y por dicloretoano sin transformar. Desde la mencionada parte ensanchada, esta mezcla llega a la columna 10 donde se separa por destilación el cloruro de vinilo y llega, por el deflegmador 11 alimentado con un líquido de enfriamiento de unos 20º C. y por el ulterior refrigerador 12, al depósito 13. La columna 10 es mantenida a una presión de unas 9 atmósferas. En la parte 14 de esta columna se recoge un producto constituido esencialmente por dicloretoano sin transformar que puede

-6-

253719



130 ser devuelto a la transformación.

El procedimiento según la invención ofrece otras ventajas si, después de la transformación a presión, se dilatan los gases de reacción, se someten a una destilación a baja temperatura o se elimina previamente el HCl con un medio de absorción, separándose luego por destilación el cloruro de vinilo del dicloretano sin transformar. En el primer caso, se separa primero por destilación el HCl a temperaturas de aproximadamente -80° C. o a temperaturas superiores, y luego el cloruro de vinilo a temperaturas superiores a -14° C. aproximadamente. En el segundo caso, se realiza convenientemente la absorción con agua o HCl acuoso al 20% y se destila luego el cloruro de vinilo de la manera anteriormente descrita. Sin embargo, en este caso hay que cuidar que sólo se empleen materiales que no sean corroídos por el ácido clorhídrico acuoso.

En la Patente Holandesa 109.482, que ha sido publicada, se describe el procedimiento para obtener cloruro de vinilo por separación térmica de dicloretano. En dicha solicitud, nada se dice del empleo de la más elevada presión de trabajo. Además, dicho procedimiento tiene el inconveniente de que el producto de reacción es lavado con agua, obteniéndose un ácido clorhídrico acuoso que conduce además a corrosiones. Esta complicada separación del HCl puede evitarse de manera sencilla por el procedimiento de la presente solicitud de patente. Para ello, se dilatan los gases de reacción después de la transformación y se someten luego a una destilación a baja temperatura. A consecuencia de ello, se recupera por completo según el presente procedimiento el dicloretano sin transformar, mientras que según el procedimiento ya mencionado se producen pérdidas de dicloretano por disolución en el ácido clorhídrico.



253719

160 Ejemplo 1

Por un tubo de acero al cromo-molibdeno, de una longitud de 1.000 mm y un diámetro interior de 6 mm, se hacen pasar 1200 g/hora de 1,2-dicloroetano. La temperatura de reacción es de unos 600º C. La presión es mantenida durante la transformación sobre 9 atmósferas. Los gases de reacción que salen del horno son enfriados a unos 120º C. y sometidos a 7 atmósferas a una destilación fraccionada.

Las pequeñas cantidades de gases de craquización que se forman en la reacción son eliminadas por dilatación después de condensar el HCl. En la primera columna se obtienen aproximadamente 290 g de HCl. En una segunda columna se obtienen 480 g de cloruro de vinilo y, como residuo, 395 g de dicloroetano sin transformar que contienen como impureza un poco de hollín. Dicho dicloroetano, después de una correspondiente purificación, puede volver a ser alimentado al proceso casi por completo. La cantidad del gas de separación no condensable es de aproximadamente 2 l/h, mientras que la cantidad de hollín obtenida no es más de 1 g. El rendimiento de cloruro de vinilo es, por tanto, del 94,5% y la cantidad transformada en un sólo paso del 67%.

180 De la misma manera puede separarse 1,1-dicloroetano.

Ejemplo 2

Por un tubo de acero afinado de una longitud de 1 m, y de un diámetro interior de 6 mm se hacen pasar, a una temperatura de 580º (medida exteriormente) y a una presión de 26 atmósferas, 6 kgs. de vapor de 1,2-dicloroetano. El producto de reacción es enfriado a 50º C. en un refrigerador de lluvia. Los gases que ya se han condensado en parte son fraccionados en una columna de destilación a la misma presión. En la columna se produce, ne-



190 diante un deflegmador, un reflujo de HCl líquido. En la parte superior de la columna se dilatan, a una temperatura de unos 0°C, 1,05 kgs. de HCl. Después de la absorción con agua del HCl, no queda sino aproximadamente 1 litro de gases de craquización.

195 El producto, calentado a unos 170°C., del colector de la columna es dilatado en una segunda columna que trabaja a una presión de 9 atmósferas. En esta columna, el dicloreetano sin transformar es separado del cloruro de vinilo que se ha formado. Se obtienen 1,72 kgs. de cloruro de vinilo y 3,1 kgs. de dicloreetano recuperado, que pueden volver a ser empleados.

200 La transformación en un solo paso es por tanto, referida a cloruro de vinilo, del 49%, y el rendimiento del 95%.

Ejemplo 3

205 Por un tubo de acero afinado de una longitud de 1.000 mm y de un diametro interior de 6 mm, se hacen pasar 6.000 g/h de vapor de 1,2-dicloreetano. La temperatura de reacción es de aproximadamente 600°C. La presión durante la transformación es mantenida sobre 20 atmósferas. Los gases de reacción que salen del horno son enfriados a 70°C. y dilatados a presión normal. En una destilación sucesiva a baja temperatura, se obtienen cada hora 1090 g de HCl, 1820 g de cloruro de vinilo y 3050 g de dicloreetano sin transformar. Con esta transformación se forman cada hora sólo unos 4 l. de gas de separación. La transformación es del 49% y el rendimiento de cloruro de vinilo del 98,0%. El dicloreetano sin transformar puede volver a ser sometido a la misma reacción.

215 Esta solicitud que corresponde a las presentadas en Alemania el 27 de Diciembre de 1950, bajo el número F 5330 IV d/12o y el 1 de Junio de 1951, bajo el número F 6337 IV d/12o, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre



253719

Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión. Igualmente esta Patente de Invención se acoge a los beneficios del Convenio para la rehabilitación de derechos de Propiedad Industrial entre España y la República Federal de Alemania, de acuerdo con la parte I del mismo, artículos 1º y 2º (Boletín Oficial del Estado 26 de Junio de 1959).

220

225

REIVINDICACIONES

=====

1). Procedimiento para la obtención de cloruro de vinilo por separación térmica de HCl partiendo de dicloreto, caracterizado por ejecutarse la reacción en tubos vacíos, a una presión de por los menos unas 9 atmósferas.

230

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por trabajarse a una sobre presión superior a 20 atmósferas.

3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado por trabajarse a una sobre presión de a lo sumo 35 atmósferas.

235

4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado por dilatarse, después de la transformación a presión, los gases de reacción y someterse los mismos a una destilación a baja temperatura, o bien eliminarse primero el HCl con un medio de absorción y separarse luego el cloruro de vinilo mediante destilación de dicloreto sin transformar.

240

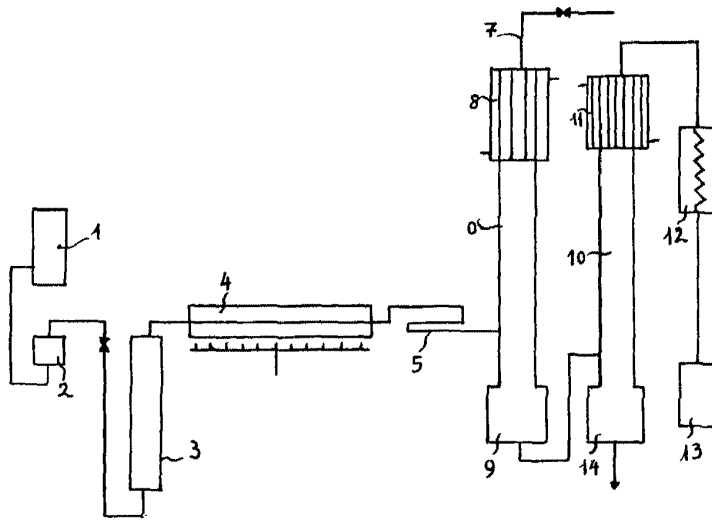
5). PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CLORURO DE VINILO POR SEPARACION TERMICA DE HCL PARTIENDO DE DICLORETANO.

Esta Memoria consta de nueve hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, a 25 de Noviembre de 1959

Dau

258719



ESCALA VARIABLE
MADRID 25-11-1959

Carro