

257.559

15 MAY. 1960

P.- 19.568

Nr. 2103



257559

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 23 de Abril de 1960, con el núm. 257.559

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de LONZA USINES ELECTRIQUES ET CHIMIQUES, SOCIETE ANONYME, entidad suiza, establecida en Aeschenvorstadt 72, Basilea, Suiza, por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CLORURO DE VINILO "

El cloruro de vinilo se prepara, según un conocido y preferido procedimiento, combinando entre sí acetileno y cloruro de hidrógeno sobre catalizadores de contacto que contienen mercurio. Para lograr una buena transformación, se emplea uno de los dos gases, por regla general el cloruro de hidrógeno, más barato, en un exceso de por ejemplo 5 a 15 %. La temperatura del sistema catalítico debe elevarse entonces hasta 220° C. Después de la síntesis se elimina el cloruro de hidrógeno en exceso por lavado de los gases con agua y álcali y los gases, que constan de cloruro de vinilo, tra-

257559



zas de acetileno, gases extraños y vapor de agua, se secan
la mayoría de las veces con ayuda de hidróxido potásico sólido,
y luego, por enfriamiento a temperaturas de 30 a 60° bajo
cero a presión ordinaria o por enfriamiento con agua y
5 compresión a unas 6 atm, se licúa el cloruro de vinilo y se
separa de los gases restantes. El cloruro de vinilo así pre-
parado se somete todavía por regla general a una destilación
fraccionada a una presión de 5 a 10 atm a fin de separar ga-
ses inertes y sustancias de alto punto de ebullición aún pre-
10 sentes.

Este método operatorio descrito por KLATTE en la me-
moria de patente alemana 278.249, que se ejecuta en muchas
fábricas, está ligado a una serie de inconvenientes. La tem-
peratura de reacción para lograr una buena transformación
15 del acetileno debe elevarse a unos 220° C, lo que reduce la
vida del catalizador y la pureza del cloruro de vinilo obte-
nido. El cloruro de hidrogeno en exceso se pierde y origina
una engorrosa cuestión de aguas residuales. Los gases secos
procedentes de la síntesis se saturan de agua en el lavado
20 del cloruro de hidrogeno en exceso con agua y deben ser des-
hidratados antes de la refrigeración profunda o antes de la
compresión con gasto de desecantes en instalaciones extensas.
En el aislamiento del cloruro de vinilo por compresión de
los gases tienen lugar fácilmente perturbaciones. Si al de-
sactivarse el catalizador se comprime acetileno en concen-
25 tración peligrosa, pueden originarse fuertes explosiones.
Incluso con un funcionamiento regular, la separación de pro-
ductos de polimerización en el compresor conduce a frecuen-
tes perturbaciones.

30 Todos estos inconvenientes se soslayan con el presen-

257559 - 5



te procedimiento, que consiste en transformar escalonadamen-
te una mezcla equimolecular de acetileno y cloruro de hidró-
geno en catalizadores que contienen mercurio y realizar la
separación del cloruro de vinilo después de cada etapa. Este
5 procedimiento puede practicarse, por ejemplo, realizando la
transformación en un primer horno catalítico hasta alrededor
del 90 %, separando después en estado líquido la parte prin-
cipal del cloruro de vinilo así obtenido por enfriamiento de
los gases por debajo de -20°C , transformando después nueva-
10 mente hasta alrededor del 90 % en un segundo horno catalíti-
co a unos 60 a 150°C los gases así enriquecidos en acetile-
no y cloruro de hidrógeno, enfriando los gases que salen del
segundo horno catalítico por ejemplo a unos -60°C , hasta
que prácticamente todo el cloruro de vinilo se licúa y de-
15 jando salir después del sistema de reacción los gases no con-
densados (principalmente gases extraños).

Ya con dos etapas, cada una de ellas de sólo alrededor
del 90% de transformación, se puede lograr un 99 % de trans-
formación total para cada componente.

20 Una importante ventaja del presente procedimiento es
la baja temperatura del catalizador, que puede mantenerse por
lo menos 70° más baja que en el procedimiento de una etapa.
La tabla siguiente, en la que se recopila la tensión del clo-
ruro mercurico en mm Hg a diferentes temperaturas (t°), per-
mite apreciar la importancia de esta ventaja.
25

t°	60	90	120	150	180	200	231
mm	0,005	0,05	0,28	2,37	3,60	23,8	82

30 La tabla muestra que a una temperatura del cataliza-
dor de 60 a 150° , la volatilidad del sublimado, es mucho menor

257559



y la estabilidad del catalizador es correspondiente mayor que de 180 a 220° C.

Se puede operar también con más de dos etapas, por ejemplo en 4 hornos uno detrás de otro con transformaciones de sólo 80, 70, 60 y 50 %. Así se puede mantener la temperatura del catalizador más baja que en el procedimiento de dos etapas y lograr a pesar de ello una transformación total prácticamente cuantitativa.

Es esencial separar después de cada horno catalítico por lo menos una parte del cloruro de vinilo, para elevar nuevamente la concentración de acetileno y cloruro de hidrógeno.

El cloruro de vinilo líquido separado contiene aún gases disueltos. Para expulsar éstos, se añade por la cabeza de una columna de fraccionamiento por la que circula vapor de cloruro de vinilo que se obtiene en la base de la columna mediante un evaporador. El cloruro de vinilo se licúa nuevamente en un condensador y se devuelve a la columna después de la separación de los gases.

De este modo se obtiene en el extremo inferior de la columna cloruro de vinilo líquido que está completamente libre de acetileno y cloruro de hidrógeno. Como consecuencia, se puede prescindir por completo del tratamiento corriente del cloruro de vinilo con agua y álcali. El cloruro de vinilo así obtenido se puede destilar luego otra vez a fin de separar impurezas de alto punto de ebullición.

Sirva para aclarar el invento el adjunto dibujo que representa una instalación para una producción horaria de unos 700 Kg de cloruro de vinilo. La instalación está dividida en 3 partes, que están designadas por A, B y C. A representa la síntesis; B la condensación y C la destilación de

257559



purificación. Las disposiciones del invento se refieren sólo a la síntesis y a la condensación.

El reactor 1 contiene 5 m³ de catalizador, que consiste en carbón activo y cloruro mercurico. El catalizador de contacto está colocado en tubos planos de 4 m de longitud con una sección de 18 x 50 mm, de modo que la distancia de los granos del catalizador a la pared del tubo no sea nunca mayor de 9 mm. Los tubos están rodeados de agua o aceite, con ayuda de los cuales puede mantenerse en estrechos límites la temperatura del catalizador, en cada caso según su actividad. El reactor 2 está construido como el reactor 1; puede ser menor y contener sólo unos 2 m³ de catalizador. Se introducen en el reactor 1 por hora 252,5 m³ de acetileno del 99% y 257,5 m³ de cloruro de hidrógeno del 97%, que en conjunto contienen 10 m³ de gas extraño (hidrógeno, nitrógeno y anhídrido carbónico) como impurezas normales. La temperatura del reactor 1 se ajusta de modo que ocurra una transformación del 90%, que se puede reconocer fácilmente por la contracción y por el contenido de HCl o de acetileno en los gases que salen del horno. Con catalizador nuevo puede lograrse ya a 60-120° este transformación. Con catalizador viejo debe elevarse poco a poco la temperatura hasta 150°; Es conveniente no elevar la temperatura por encima de 150°, porque, si no, el catalizador pierde su fluidez por formación de puentes de sublimado y de productos resinosos y sólo con dificultad puede ser sacado de los tubos de catalizador. Los gases que salen del horno 1 se enfrían en el refrigerante 6 a -26°, con lo cual se separan 390 kg de cloruro de vinilo líquido, que van a la columna 3, donde se expulsan los gases disueltos, y se conducen de nuevo al condensador 6. Los gases no licuados en el condensador 6, unos



217559

150 m³/h en total, se conducen al reactor 2. Por la separación del cloruro de vinilo, el contenido de mezcla acetileno/ cloruro de hidrógeno se eleva hasta cerca del 40%. Esta se transforma de nuevo en el 90% en el reactor 3 y después se enfría en 7 a -30°C con lo cual se separan 240 Kg/h de cloruro de vinilo líquido, que se conducen igualmente a la columna 3. Los gases no condensados en 7 se enfrían en 8 a -60°C, con lo cual se obtienen aún 60 kg de cloruro de vinilo líquido, que se conducen también a la columna 3. Los gases residuales que salen de 8 con una temperatura de -60°C consisten en unos 2 m³ de cada uno de los gases acetileno, cloruro de hidrógeno y cloruro de vinilo, así como de 10 m³ de gas extraño. Estos se pierden y escapan al exterior. El cloruro de vinilo bruto líquido así obtenido, 690 Kg/h en total, se desgasifica en la columna 3 a presión normal, calentándolo en la base de la columna de modo que por cada Kg de cloruro de vinilo que llega se evapore 1 Kg de cloruro de vinilo, que después se condensa en el refrigerante 6 y se devuelve a la columna 3 como reflujo. El cloruro de vinilo que sale de la base de la columna 3 está completamente libre de acetileno y cloruro de hidrógeno. Se conduce con la bomba 11 a la columna 4, que está a una presión de unas 4 atm. La base de la columna se calienta con vapor o con agua caliente, mientras que el condensador 9 se enfría con agua. La columna funciona con reflujo sencillo. Del condensador se toman 690 Kg de cloruro de vinilo por hora. Es puro y apropiado para la polimerización. Se pasan unos 25 Kg por hora del líquido que se encuentra en la base de la columna 4 a la pequeña columna de fraccionamiento 5, donde a una presión de 4 atm con reflujo sencillo, se separan en cloruro de vinilo y fracciones de mayor punto de ebullición. La cantidad principal es cloruro de vinilo, que se devuelve a la colum-

257559

- 5 MAY



na 4. Las fracciones de mayor punto de ebullición se acumulan en la base, de donde se sacan periódicamente por 12 en una cantidad de unos 20 Kg cada 24 horas. Consisten principalmente en dicloroetano y acetaldehído.

5 El nuevo procedimiento trabaja con dispositivos más sencillos, eleva la vida del catalizador, el rendimiento y la seguridad de funcionamiento. Los inconvenientes enumerados al principio de la descripción se soslayan totalmente con él.

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Suiza el 13 de Mayo de 1959, con el número 73. 188, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15 N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

20 1ª.- Un procedimiento para la fabricación de cloruro de vinilo por reacción de una mezcla de acetileno y cloruro de hidrógeno sobre catalizadores que contengan mercurio, caracterizado porque se hace reaccionar una mezcla equimolecular de acetileno y cloruro de hidrógeno, escalonadamente, sobre catalizadores que contienen mercurio y, después de cada paso, se realiza la separación del cloruro de vinilo.

25 2ª.- Un procedimiento según el punto 1ª, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en un primer horno de catálisis hasta aproximadamente el 90%, luego, la parte principal

257559

- 5 MAY



del cloruro de vinilo así producido se separa en forma líquida por enfriamiento de los gases a menos de -20°C, a continuación los gases enriquecidos por ello en acetileno y cloruro de nitrógeno se hacen reaccionar en un segundo horno de catálisis a 60-150°C aproximadamente hasta 90% aproximadamente, los gases que salen del segundo horno de catálisis se enfrían tan fuertemente que prácticamente se licua todo el cloruro de vinilo y a continuación los gases no condensados se dejan salir del sistema de reacción.

10 3ª.- Un procedimiento según los puntos 1ª y 2ª, caracterizado porque el catalizador se dispone en tubos planos enfriables en capa delgada con sección rectangular de unos 18 x 50 mm.

15 4ª.- Un procedimiento según los puntos 1ª a 3ª, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a temperaturas entre 60 y 150°C.

5ª.- Un procedimiento para la fabricación de cloruro de vinilo.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

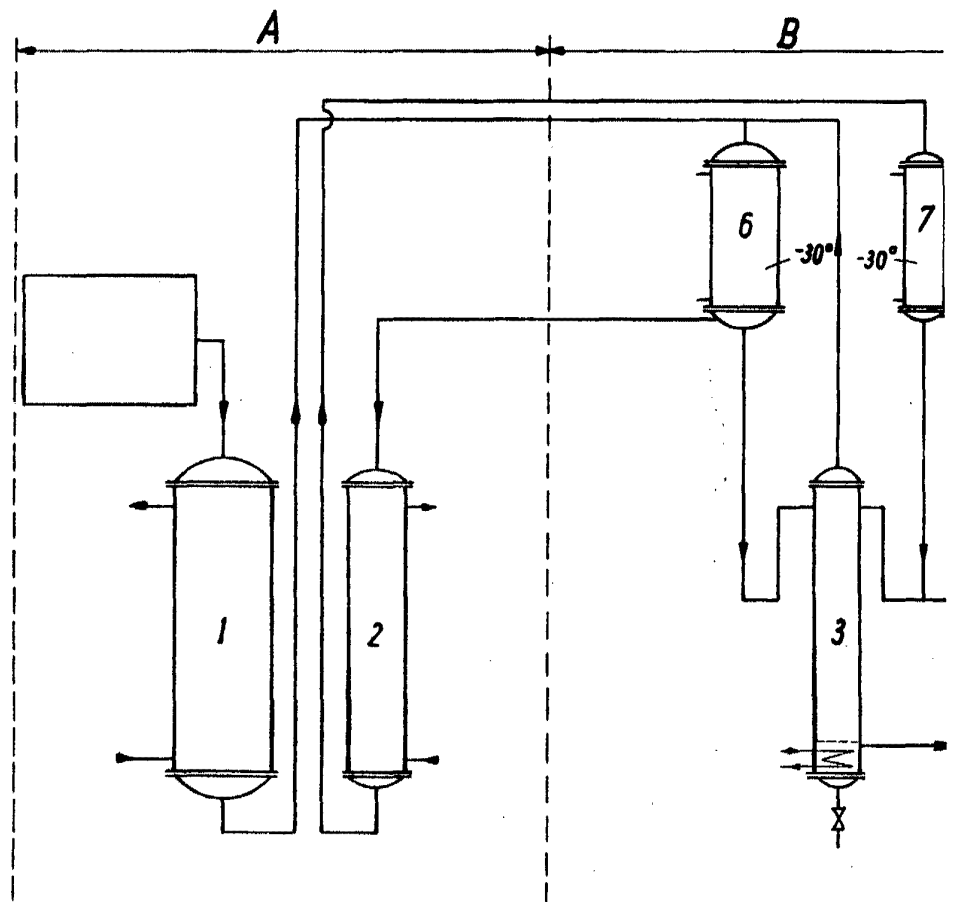
Madrid,

5 MAY. 1960

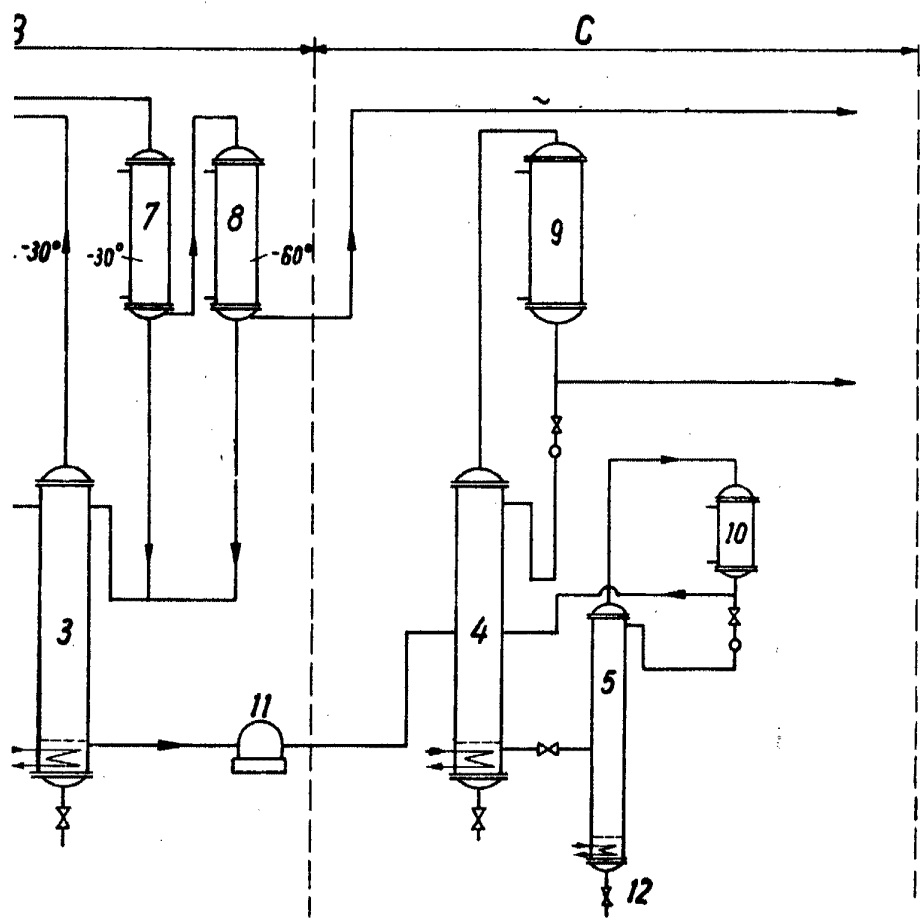
P.A.

Alfredo de Elizaburu
Físico Químico

mtr



257559



Handwritten signature or initials.