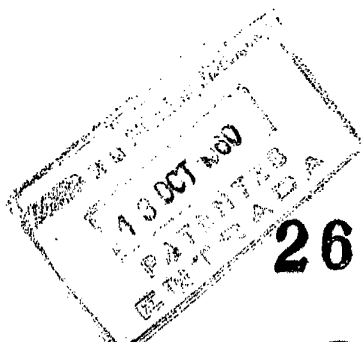


PATENTE DE INVENCION

26 1653 / 132:



13 OCT 1960



26 1653

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de preparación de cloruro de vinilo".

Solicitante: SOCIÉTÉ BELGE DE L'AZOTE ET DES PRODUITS CHIMIQUES DU MARLY, entidad belga, domiciliada en: 4, Boulevard Piercot, LIEGE, Bélgica.

Este invento se refiere a un procedimiento de preparación de cloruro de vinilo partiendo de etileno, más especialmente de etileno diluido por otros componentes gaseosos.

5. Se ha propuesto ya preparar cloruro de vinilo

26 1653



- por cloro-sustitución de etileno a una temperatura no inferior a 300° C. en presencia, o nó, de catalizadores tales como cloruro de antimonio, cloruro de estaño o carbón. Los mejores rendimientos en cloruro de vinilo
5. se obtenían a 400° C., en ausencia de catalizador. Sin embargo un procedimiento de esta naturaleza únicamente puede aplicarse si el etileno no se utiliza en mezcla con otros ciertos constituyentes gaseosos, tales como el hidrógeno, que en estas condiciones,
10. reaccionan con el cloro libre, reduciendo así el rendimiento en cloruro de vinilo.
- Ahora bien, en la práctica industrial, resulta especialmente ventajoso el poder disponer de un procedimiento económico que permite tratar directamente
15. mezclas gaseosas que contengan el etileno diluido por otros componentes gaseosos, proviniendo estas mezclas gaseosas no solamente de la pirolisis de hidrocarburos en etileno, sino también de la pirolisis de hidrocarburos en una mezcla gaseosa que contenga no solamente etileno,
20. sino también acetileno.
- Se ha propuesto ya preparar cloruro de vinilo partiendo de mezclas gaseosas que contengan unicamente etileno como hidrocarburo gaseoso insaturado. Para ello, se hace reaccionar una parte de esta mezcla gaseosa con
25. cloro, con objeto de transformar el etileno en dicloroetano, luego se separa y concentra este dicloroetano que se somete a una reacción de pirolisis con formación de cloruro de vinilo y de ácido clorhídrico; luego se hace reaccionar este ácido clorhídrico con la
30. otra parte de la mezcla gaseosa, en presencia de oxígeno,

26 16 53



a fin de obtener dicloroetano que se piroliza igualmente en cloruro de vinilo. Se sabe también que esta reacción de pirolisis de dicloroetano en cloruro de vinilo, puede realizarse a temperatura superior a 450° C., en presencia

5. o no de catalizador, tal como cloruro de calcio granulado.

Sin embargo, estos procedimientos no proporcionan todavía completa satisfacción desde el punto de vista industrial, dado que necesitan varias etapas de operación que reducen el valor económico de los mismos.

10. El procedimiento a que este invento se refiere, permite preparar cloruro de vinilo partiendo de mezclas gaseosas que contengan etileno diluido por otros componentes gaseosos, en un número reducido de etapas de operación y en condiciones que aseguren un rendimiento

15. elevado de transformación del etileno en cloruro de vinilo.

Este procedimiento consiste en preparar directamente cloruro de vinilo haciendo pasar una mezcla de cloro y de etileno diluida por otros componentes

20. gaseosos, sobre un catalizador constituido por carbón activo impregnado con el 5% en peso, como mínimo, en especial de 10 a 25% de cloruro de calcio y/o de cloruro de estroncio y eventualmente por promotores, a una temperatura de 275 a 375° C., especialmente 300 a

25. 325° C. con una velocidad volumétrica de 20 a 30 litros de mezcla gaseosa por hora y por litro de catalizador, a la presión atmosférica o superior. Con preferencia, la relación molecular etileno/cloro se conserva alrededor de la unidad.

30. Cuando el etileno contenido en la mezcla

261653



- gaseosa está acompañado de acetileno, resulta ventajoso eliminar previamente este acetileno transformándolo en cloruro de vinilo, utilizando para ello el ácido clorhídrico formado durante la reacción del etileno y del cloro y que puede recuperarse especialmente de la mezcla gaseosa resultante de esta reacción, por absorción en un disolvente y ulterior separación.
5. Se han realizado distintos ensayos comparativos en un horno de catálisis de una longitud de 56 cm. y de un diámetro interior de 4,5 cm. calentando eléctricamente para poder variar de 200 a 500° C., la temperatura del interior de este horno. El gas que contiene etileno se seca sobre potasa, mientras que el cloro se seca sobre gel de sílice. Se mezclan a continuación las dos corrientes gaseosas, y luego se introducen en el horno de catálisis. El gas que sale del horno pasa a una columna de agua; luego a una columna de sosa (para separar el ácido clorhídrico formado), y luego, por enfriamiento a -65° C., se recoge la parte condensable del gas. El volumen de gas no condensado se mide. Los análisis de los gases, antes y después de la reacción catalítica, se llevan a cabo por cromatografía gaseosa, utilizando "sterchemol" impregnado con 30% de acetilacetona como fase estacionaria, e hidrógeno como gas de transporte. Los análisis de los derivados clorados, se realizan por espectrometría infra-roja.
10. La preparación del catalizador a base de carbón activo, se realiza del modo siguiente. Se emplea carbón activo, descenizado o no, en gránulos de 3 mm.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

26 16 53



El carbón activo no descenizado dá, por analisis

Cenizas 8,72 % (en peso)

Composición de las cenizas:

- 5. SiO₂ 2,95 %
- Al₂O₃ y Fe₂O₃ 3,39
- CaO y MgO 2,38

El análisis del carbón descenizado, proporciona

los resultados siguientes:

- 10. Cenizas 3,20 % (en peso)
- SiO₂ 2,45
- Al₂O₃ + Fe₂O₃ 0,37
- CaO + MgO 0,37

Se seca el carbón activo a la estufa, durante 24 horas, a 120° C. Se prepara la solución de

- 15. impregnación disolviendo la sal catalítica elegida en agua destilada, a 80° C. En la solución así obtenida, se introduce el carbón activo a 120° C., luego se deja enfriar a la temperatura ambiente y se prolonga la impregnación durante 24 horas. A continuación se decanta
- 20. y luego se seca el catalizador a 120° C., durante 24 horas, en atmósfera de nitrógeno.

En el horno de catálisis antes descrito, se han realizado una serie de ensayos de síntesis de cloruro de vinilo, utilizando primero etileno diluído

- 25. con nitrógeno, conteniendo la mezcla gaseosa 10% en volúmen de etileno y 90% en volúmen de nitrógeno. A esta mezcla gaseosa se ha añadido cloro para obtener una relación molecular etileno/cloro igual a la unidad.

- 30. Los resultados de estos ensayos se resumen en la tabla siguiente:



261653

TABLA Nº 1.

Ensayos	Catalizador	Velocidad volumétrica (litros de mezcla gaseosa de reacción por hora y por litro de catalizador).	Temperatura, °C.	Proporción de transformación en cloruro de vinilo	
				de C ₂ H ₄	de Cl ₂
1	Nada (x)	14	200	0	0
2		14	300	trazas	trazas
3		14	400	2	1
4		14	500	4	2
5	Carbón activo.	14	200	5	2
6		14	300	33	16
7		14	400	13	7
8	CaCl ₂ granular 100%	25	250	24	11
9		25	300	38	18
10		25	350	20	9
11	Carbón activo impregnado con 5% de CaCl ₂	25	300	43	21
12	Carbón activo impregnado con 10% de CaCl ₂	25	200	72	39
		25	300	78	40
		25	300	81	40,5
		25	300	78	38
		50	300	58	27
17	Carbón activo impregnado con 20% de CaCl ₂	14	250	52	25
18		14	300	75	38
19		25	250	48	22
20		25	300	77	38
21		25	325	76	38
22		25	350	59	29
23	Carbón activo impregnado con 20% de SrCl ₂	14	200	36	16
24		25	200	22	10
25		25	250	45	22
26		25	300	65	30
27		25	350	70	34
28		25	375	51	27
29		50	300	55	21
30	Carbón activo impregnado con 5% de CaCl ₂	25	300	78,5	36,5
		25	300	77,5	37
		25	300	75	37



(*) La velocidad volumétrica se mide por litro de cámara de reacción.

5. Estos distintos ensayos demuestran que, por reacción de etileno diluido y de cloro, en ausencia de catalizadores (ensayos nº 1 a 4) o en presencia de carbón activo solo (ensayos nº 5 a 7) o en presencia de calcio granular (ensayos nº 8 a 10), en las condiciones de temperaturas y velocidades volumétricas indicadas en la tabla nº 1, los rendimientos en cloruro de vinilo, son reducidos.

10. Por el contrario, cuando se utilizan catalizadores constituídos por carbón activo con cloruro de calcio solo (ensayos núms. 11 a 22) o con cloruro de estroncio (ensayos 23 a 29), o con una mezcla de cloruro de calcio y de cloruro de estroncio (ensayos 30 a 32), la proporción de transformación directa en una sola etapa, del etileno en cloruro de vinilo, se aproxima al 80%.

15. Los mejores resultados en proporción de transformación en cloruro de vinilo monómero del etileno diluido, se obtienen a las temperaturas de 300 a 325°C., con velocidades volumétricas de 25 litros de mezcla gaseosa de reacción por hora y por litro de catalizador, utilizando como catalizadores, carbón activo impregnado con 10% a 20% en peso de cloruro de calcio o de cloruro de estroncio, o de una mezcla equiponderal de los dos cloruros.

20. Para velocidades volumétricas superiores a 25 litros por hora y por litro de catalizador, la proporción de transformación del etileno diluido, en

30.

261653



cloruro de vinilo, disminuye, mientras que el porcentaje de etileno no transformado, aumenta. Los ensayos siguientes cuyos resultados se resumen en la tabla nº 2, ponen de manifiesto esta influencia de la velocidad volumétrica de la mezcla de reacción.

5.

TABLA Nº 2

Ensayos nº.	Temperatura, °C.	Catalizador	Velocidad volumétrica	Proporción de transformación de C H en cloruro 2 4 de vinilo.
13 & 15	300	Carbón acti	25	78
14	300	vo + 10%	25	81
16	300	CaCl ₂	50	58
33	300		50	59

Se ha comprobado, por otra parte, que la reacción entre el cloro y el etileno diluído, con formación de cloruro de vinilo, es aplicable cuando este etileno se halla diluído con componentes gaseosos, que en otras condiciones, reaccionan fácilmente con el cloro.

10.

De este modo, una mezcla gaseosa constituida por etileno, monóxido de carbono, hidrógeno y metano, proporciona, por reacción con el cloro en las condiciones de este invento,

15.

una mezcla gaseosa en la que vuelven a encontrarse, inalterados, el monóxido de carbono, el hidrógeno y el metano de partida. Los catalizadores constituidos por carbón activo impregnado con cloruro de calcio y/o cloruro de estroncio, utilizados a temperaturas de 275

20.

a 375° C., favorecen pues la cloruración del etileno y

26 16 53



parece que inhiban la cloruración de CO_2 y CH_4 .

Por lo demás, se ha comprobado que si la mezcla gaseosa que se hace reaccionar con el cloro contiene acetileno, éste se polimeriza en el catalizador.

5. En el caso de tratamiento de un gas resultante de la pirolisis de hidrocarburos, y que, después del tratamiento de secado y de eliminación de los compuestos aromáticos y de los homólogos del acetileno, está constituido por acetileno, etileno, óxido de carbono, metano, hidrógeno y nitrógeno, es conveniente por tanto proceder en dos etapas:
10. 1) reacción de este gas con el ácido clorhídrico para transformar el acetileno en cloruro de vinilo, y
2) tratamiento por el cloro, en presencia del catalizador de este invento, de la mezcla gaseosa que sale de la primera etapa, y eventualmente separada del cloruro de vinilo.
- 15.

- La reacción de síntesis de cloruro de vinilo, partiendo de acetileno y de ácido clorhídrico, se realiza de modo conocido, en presencia de cloruro mercúrico, como catalizador, a una temperatura de 140 a 150° C. En estas condiciones, los demás componentes de la mezcla gaseosa, permanecen inalterados. Después de la separación eventual del cloruro de vinilo, se trata la mezcla gaseosa residual por el cloro, en las condiciones de este invento. El etileno reacciona con el cloro dando, esencialmente, cloruro de vinilo así como ácido clorhídrico; éste en tal caso se utiliza ventajosamente, para la primera etapa de síntesis de cloruro de vinilo partiendo de acetileno.
- 20.
- 25.
- 30.

261653



Partiendo de un gas de pirolisis, previamente secado y separado de los componentes aromáticos y de los homólogos del acetileno, se han obtenido los resultados siguientes, resumidos en la tabla nº 3, en la que figuran

5. los análisis del gas en las distintas etapas del procedimiento.

A : Análisis del gas de pirolisis, de partida

B : Análisis del gas después de la reacción de C_2H_2 y HCl en presencia de cloruro mercúrico y después de separación del cloruro de vinilo formado.

10.

C : Análisis del gas después de la reacción del gas residual de B con el cloro, en presencia de carbón activo, con 10% en peso de cloruro de calcio, a $300^{\circ}C$. y con una velocidad volumétrica de 25 litros de mezcla

15.

de gas residual y de cloro, por hora y por litro de catalizador siendo aproximadamente la unidad la relación molecular en C_2H_4/Cl_2 .

TABLA Nº 3

Análisis del gas	A	B	C
C_2H_2	10,2 %	0 %	0 %
C_2H_4	8,3	8,8	1,0
H_2	48,1	53,4	53,4
CH_4	14,0	15,6	15,8
CO	17,4	19,8	20,6
N_2	2,0	2,4	2,6
C_2H_3Cl	-	-	6,6

261653



Estos análisis indican que:

- 1ª) La totalidad del acetileno se elimina después de la reacción con el ácido clorhídrico, en forma de cloruro de vinilo.
5. 2ª) El 78% del etileno se transforma en cloruro de vinilo.
- 3ª) En las condiciones de trabajo de este invento no reaccionan con el cloro, H_2 , CH_4 , y CO .

Partiendo de un gas análogo al análisis B de la tabla nº 3, se han realizado ensayos comparativos, con objeto de estudiar la influencia de la relación molecular C_2H_4 / Cl_2 , así como de la velocidad volumétrica. Los resultados de estos ensayos, se resumen en la tabla nº 4.

TABLA Nº 4

Ensayos, nº	34	35	36	37	38	39	40	41
Temperatura, (°C)	300	300	300	300	300	300	325	350
Velocidad volumétrica	25	25	25	25	50	50	50	50
C_2H_4 / Cl_2	0,8	0,86	1	1	0,9	0,9	1	1
Porcentaje de C_2H_4 transformado en C_2H_3Cl	74	73,8	77	74	63	60	65	59
Porcentaje de cloro transformado en C_2H_3Cl	30,4	32,6	38	36	31,4	29,5	31	29
CO no transformado	100,4	100,5	100	101	99	100	100	101
CH_4 no transformado	100,5	99,7	100,5	100	101	101	100,5	100
H_2	100	100	100	100	98	99	99	100

De estos distintos resultados se desprende que, en las condiciones de trabajo de este invento, partiendo de una mezcla constituida por C_2H_4 , CH_4 , CO y H_2 , el cloro

15.

26165313



reacciona con preferencia con el etileno y la proporción de transformación de este etileno en cloruro de vinilo, se aproxima al 80%. El metano, el óxido de carbono y el hidrógeno, no reaccionan con el cloro en estas condiciones.

5. La temperatura de reacción debe mantenerse alrededor de 300° C., ya que, por encima de 325° C., la proporción de transformación del etileno en cloruro de vinilo monómero, disminuye apreciablemente. La velocidad volumétrica de la mezcla gaseosa de reacción, debe mantenerse entre 25 y 10. 30 litros de mezcla gaseosa por hora y por litro de catalizador; por encima de esta velocidad, volumétrica, la proporción de transformación del etileno en cloruro de vinilo, disminuye, a pesar de una elevación de la temperatura de catálisis.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle 20. en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 28 de octubre de 1.959, n° acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales 25. en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE CLORURO DE VINILO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1º.- Procedimiento de preparación de cloruro 30. de vinilo, caracterizado por partirse de etileno diluído

26 16 53



con otros componentes gaseosos y por consistir en hacer pasar una mezcla de cloro y de etileno diluido, sobre un catalizador constituido por carbón activo, impregnado con por lo menos 5% en peso de cloruro de calcio y/o de cloruro de estroncio, a una temperatura de 275 a 375° C.

5.

2º.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado por los puntos siguientes, considerados en conjunto o separadamente: a) El catalizador consiste en carbón activo impregnado con 10 a 25% en peso de cloruro de calcio y/o de cloruro de estroncio; b) La temperatura de reacción es de 300 a 325° C.; c) La relación molecular cloro/etileno se mantiene alrededor de la unidad; d) La velocidad volumétrica de la mezcla gaseosa es de 20 a 30 litros de mezcla gaseosa por hora y por litro de catalizador.

10.

15.

3º.- Procedimiento, caracterizado por partirse de una mezcla gaseosa que contenga especialmente etileno, y acetileno, y por consistir en hacer reaccionar esta mezcla gaseosa con ácido clorhídrico para transformar el acetileno en cloruro de vinilo de modo conocido; en hacer reaccionar la mezcla gaseosa, que no contiene ya acetileno, con cloro en presencia de un catalizador constituido por carbón activo impregnado con, por lo menos, 5% de cloruro de calcio y/o de estroncio, a una temperatura de 275 a 365° C. y en utilizar el ácido clorhídrico, formado durante el transcurso de esta reacción entre el etileno y el cloro, para llevar a cabo la síntesis de cloruro de vinilo partiendo del acetileno contenido en la mezcla gaseosa de partida.

20.

25.

30.

4º.- Procedimiento de preparación de cloruro

26 16 53



de vinilo, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

15 OCT. 1960

SOCIÉTÉ BELGE DE L'AZOTE ET DES
PRODUITS CHIMIQUES DU MARLY.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
P. P.