



PATENTE DE INVENCIÓN

Ref: I/ 134.

263318

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de preparación de cloruro de vinilo".

Solicitante:

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

Este invento se refiere a un procedimiento de
preparación de cloruro de vinilo partiendo de una mezcla
de acetileno y de etileno, y más especialmente, partien-
do de mezclas que contengan acetileno y etileno diluídos
5. en otros componentes gaseosos, mezclas que se obtienen por



263318

pirólisis de hidrocarburos.

- La industria de las materias plásticas requiere cada vez en mayor grado polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo obtenidos por polimerización de cloruro de vinilo, solo o mezclado con otro monómero copolimerizable. Los métodos industriales generalmente empleados hasta ahora, consisten en partir de acetileno o de etileno de un grado de pureza relativamente elevado. Se transforma el acetileno en cloruro de vinilo, por reacción con el ácido clorhídrico gaseoso, a la presión atmosférica y en presencia de un catalizador a base de cloruro mercuríco. Cuando se parte del etileno, se le transforma en cloruro de vinilo por reacción con el cloro, y luego se limpia o purifica y piroliza el dicloroetano.
- 5.
 - 10.
 - 15.

- Existen distintos métodos de preparación de acetileno y de etileno a la escala industrial, pero la tendencia actual, motivada por razones económicas, es el empleo de hidrocarburos líquidos, tal como la fracción nafta de la destilación del petróleo. Se inyectan estos hidrocarburos líquidos, previamente vaporizados, en gases calientes de combustión y luego se enfrían bruscamente los gases de pirólisis formados, para estabilizarlos. Así, se obtiene un gas de pirólisis que contiene, a la vez, acetileno y etileno, mezclados con otros hidrocarburos gaseosos.
- 20.
 - 25.

Hasta ahora, se tratan estos gases de pirólisis para extraer de ellos separadamente y en estado de pureza, el acetileno y el etileno, materias primas para un gran número de síntesis químicas. Sin embar-

20



263318

go, se ha comprobado que un procedimiento de preparación de cloruro de vinilo directamente, partiendo de uno de estos gases de pirólisis, presentaría un gran interés industrial. Permitiría, en realidad, evitar

5. la separación y la purificación del acetileno y del etileno contenidos en este gas de pirólisis, de lo cual resultarían economías importantes desde el punto de vista de los gastos de inversión y tratamiento del gas.

El procedimiento a que este invento se refiere,

10. re, permite conseguir este objetivo y obtener cloruro de vinilo con rendimientos y un grado de pureza elevados, partiendo de una mezcla de acetileno diluido en otros componentes gaseosos, en un número reducido de fases de operación. Otras ventajas de este invento aparecerán también en el curso de la descripción del procedimiento.

Este procedimiento consiste, esencialmente, en realizar la pirólisis de un hidrocarburo, por inyección en gases calientes, en limpiar o purificar el gas de pirólisis así obtenido para eliminar el negro de carbón, los alquitranes y los hidrocarburos no saturados de más de 2 átomos de carbono, en hacer pasar el gas así depurado, en mezcla con ácido clorhídrico gaseoso, por un primer horno de catálisis que contenga cloruro mercúrico; en separar luego el cloruro de vinilo formado, en mezclar cloro con el gas de pirólisis así liberado del acetileno, y en hacer pasar esta mezcla por un segundo horno para la síntesis catalítica de dicloroetano, en separar y purificar el dicloro-etano, en piróli-

30. zarlo, luego en cloruro de vinilo y ácido clorhídrico,



263318

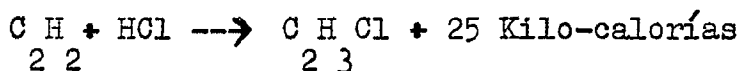
y en volver a mandar este ácido clorhídrico al primer horno de síntesis de cloruro de vinilo.

El conjunto de este procedimiento puede aplicarse a la presión atmosférica, pero resulta ventajoso

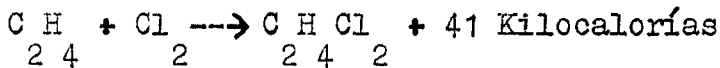
- 5. trabajar a presiones superiores a dicha presión atmosférica.

El procedimiento de acuerdo con este invento comprende, por tanto tres fases principales:

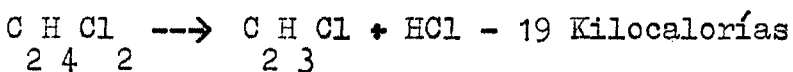
- 10. 1ª - Síntesis del cloruro de vinilo partiendo de acetileno y de ácido clorhídrico, de acuerdo con la reacción,



- 15. 2ª - Síntesis de dicloroetano partiendo de etileno y de cloro, según:

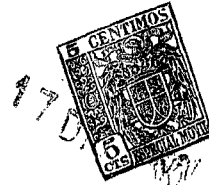


- 20. 3ª - Pirolisis de este dicloroetano en cloruro de vinilo, siendo la reacción:



- 25. Del conjunto de estas reacciones resulta que el ácido clorhídrico obtenido en la pirólisis del dicloroetano, basta para la síntesis del cloruro de vinilo partiendo de acetileno, a condición de que puedan regularse las proporciones respectivas de acetileno y de etileno en el gas de pirólisis.

- 30. Ahora bien, partiendo de un hidrocarburo líquido, previamente vaporizado, y llevando a cabo la pirólisis de este hidrocarburo por inyección en gases calientes resultantes de la combustión, en el oxígeno, de un gas rico en hidrógeno, pueden regularse las propor-



283318

- ciones acetileno/etileno introduciendo vapor de agua en los gases calientes de combustión. Como vapor de agua, se utiliza oportunamente el que forma pantalla térmica a lo largo de la pared interna de la cámara de combustión, en una cantidad tal que la relación
5. $\frac{C_2H_2}{C_2H_4}$ se mantenga alrededor de la unidad.
- Se realiza esta pirólisis a la presión atmosférica, o con preferencia, a una presión superior; el trabajo bajo presión ofrece ventajas que aparecerán en el transcurso de la descripción del procedimiento.
10. El gas de pirólisis, después de refrigeración brusca para estabilizar el acetileno formado, contiene impurezas que es necesario eliminar. Se retira el negro de carbón y los alquitranes, por lavado con agua y
15. con aceite y/o por paso por electrofiltros húmedos o por cualquier otro medio adecuado, y luego se lava el gas con keroseno, a baja temperatura. Por este último lavado, se separa la casi totalidad de los hidrocarburos no-saturados, que acompañan al acetileno y al etileno, a saber, especialmente, el vinilacetileno, el propileno, el propadieno, y el butadieno.
20. El gas de pirólisis así purificado o depurado, contiene acetileno y etileno en una relación volumétrica próxima a la unidad; estos hidrocarburos van acompañados por componentes gaseosos tales como hidrógeno, nitrógeno, óxido de carbono, anhídrido carbónico, así como metano y etano y trazas de hidrocarburos no saturados de más de 2 átomos de carbono, no retenidos completamente por el keroseno.
25. Se calientan previamente estos gases con pre-
- 30.



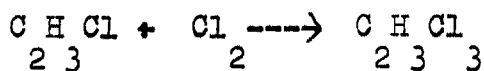
263318

ferencia bajo presión, y se mezclan con ácido clorhídrico gaseoso, y luego se hace pasar esta mezcla por un horno de catálisis que contenga carbón activo impregnado con cloruro mercuríco, manteniéndose la temperatura entre 100 y 140° C., en función de la actividad del catalizador.

Se ha observado que en el curso de esta reacción de síntesis, los componentes gaseosos que acompañan al acetileno en el gas de pirólisis, se comportan como gases inertes y no influyen en modo alguno la proporción de transformación de acetileno en cloruro de vinilo, que es del orden de 100 %.

A la salida del primer horno de síntesis, el gas contiene estos componentes gaseosos permanecidos inertes así como cloruro de vinilo, trazas de acetileno y un pequeño exceso de ácido clorhídrico, alrededor de 5 á 10 %, que se utiliza para la reacción con el acetileno.

Además de este gas, se recupera el cloruro de vinilo por cualquier medio apropiado, y especialmente, por disolución en dicloroetano a una temperatura de 0 a -30° C. Es realmente necesario recuperar este cloruro de vinilo, ya que este último, en el curso de la etapa siguiente de síntesis del dicloroetano, reaccionaría con el cloro según la reacción,



Se desprende en seguida el cloruro de vinilo fuera de su solución en el dicloroetano y luego se le purifica por destilación.

Se caldea previamente a continuación el gas

17 DIC



263318

de pirólisis que no contiene acetileno, a una temperatura de 70 á 90° C., luego se le mezcla con cloro, antes de entrar en el segundo horno de catálisis para la síntesis de dicloroetano partiendo del etileno contenido en este gas. Esta reacción se realiza a una temperatura de 50 á 120° C., con preferencia bajo presión y en presencia de un catalizador tal como, especialmente, cloruro férrico, cloruro cálcico deshidratado, etc., solos o sobre un soporte o vehículo tal como gel de sílice, carbón activo, etc. En el caso de emplear un reactor de acero, no es necesario introducir catalizador a causa de la iniciación de la reacción por las paredes o también por las partículas de cloruro de hierro formadas por la acción del cloro sobre las paredes. El rendimiento en dicloroetano, calculado con respecto al etileno, es del 95 % por lo menos. Se condensa este dicloroetano por enfriamiento a una temperatura inferior a -10° C., lo cual proporciona dicloroetano que contiene un poco de derivados clorados pesados superiores, tales como tricloroetano, tetracloroetano, dicloroetileno, etc. Se mezcla este dicloroetano al dicloroetano que ha servido para disolver el cloruro de vinilo formado en la primera reacción catalítica, y se destila esta mezcla, para eliminar de ella los cloruros pesados que, en el curso de la pirólisis del dicloroetano darían reacciones indeseables, con formación de alquitranes. El dicloroetano, purificado por destilación, se utiliza de nuevo, en parte, para absorción de nuevas cantidades de cloruro de vinilo, mientras que el resto se somete a la pirólisis. Se realiza esta pirólisis bajo una presión



263318

de unas 8 atmosferas, a una temperatura de 400 - 450^oC. en presencia de carbón activo descenizado, como se describe en la Patente Belga nº 563.247 del mismo solicitante.

5. La proporción de transformación del dicloroetano en cloruro de vinilo, por paso, es, por lo menos, de 65 %. lo cual, teniendo en cuenta la reintroducción del dicloroetano no transformado, dá un rendimiento de transformación en cloruro de vinilo, superior al 95 %.
10. El gas obtenido después de esta pirólisis, contiene dicloroetano no transformado, cloruro de vinilo, y ácido clorhídrico, así como pequeñas cantidades de etileno y de acetileno. Se enfría esta mezcla gaseosa para condensar el dicloroetano no transformado, que
15. contiene el ácido clorhídrico y el cloruro de vinilo. Se separan estos elementos en dicloroetano que contenga el cloruro de vinilo que resulta ventajoso tratar con la solución de cloruro de vinilo en el dicloroetano obtenido después de la reacción de síntesis partiendo de
20. acetileno, y en ácido clorhídrico, utilizado para esta síntesis. La cantidad de ácido clorhídrico formada en esta pirólisis de dicloroetano, es suficiente para reaccionar con el acetileno a condición de que las condiciones de pirólisis del hidrocarburo de partida, en particular la nafta, sean tales que el gas obtenido contenga
25. el acetileno y el etileno en una relación volumétrica próxima a la unidad.

Sin embargo, sin limitarlo, figura a continuación, a título ilustrativo, un ejemplo de preparación de

30. cloruro de vinilo que indica más claramente las caracte-

263318



rísticas y las ventajas de este invento.

EJEMPLO - En un horno de pirólisis de hidrocarburos, tal como se describe en la Patente Belga nº 568.010, del Solicitante, se realiza la combustión, en oxígeno, de un gas combustible rico en hidrógeno y, en los gases calientes de combustión así obtenidos se inyecta nafta previamente calentada a una temperatura de unos 600° C.

10. La nafta tratada, presenta las características siguientes:

Densidad : 0,703 (a 20° C.)

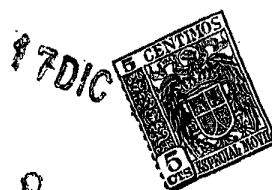
Límites de temperatura de ebullición: 27° a 125° C.

Contenido de hidrocarburos parafínicos: 77 %

15. El horno de pirólisis funciona bajo una presión de 10 atmosferas absolutas. El gas de pirólisis enfriado bruscamente para estabilizar térmicamente el acetileno formado, responde al análisis siguiente (análisis en gas seco).

	H	38,50 % en volumen
	² N	3,23
20.	² CO	15,80
	CO	11,84
	² CH	9,39
	⁴ CH	9,33
25.	^{2 2} CH	9,30
	^{2 4} CH	0,39
	^{2 6} C	1,38
	³ C	0,84
	⁴ C	

30. El gas de pirolisis se somete a una purificación previa, antes de mandarlo a la instalación de sín-



263318

tesis de cloruro de vinilo, para eliminar el negro de carbón, y las materias bituminosas, así como los hidrocarburos no saturados de 3 y 4 átomos de carbono, que tendrían tendencia a polimerizarse en el catalizador de

5. síntesis de cloruro de vinilo y, por consiguiente, a inactivar este catalizador.

El gas de pirólisis contiene también CO_2 que se comporta como un constituyente inerte, pero que es ventajoso eliminar, ya que este CO_2 diluye inutilmente el gas de reacción.

10.

Se eliminan estos distintos componentes, y especialmente los hidrocarburos de 3 y 4 átomos de carbono, utilizando el procedimiento descrito en la patente Belga nº 582.826 del mismo solicitante, que comprende esencialmente las etapas siguientes:

15.

- eliminación del negro de carbón y de las materias bituminosas, por lavado con aceite.

- eliminación del anhídrido carbónico por una solución caliente de carbonato potásico.

20.

- eliminación de la mayor parte de los hidrocarburos en C_3 y C_4 por lavado del gas de pirolisis con keroseno.

Se lleva a cabo esta depuración del keroseno a una temperatura de -30 á -40°C . con un caudal de unos 500 litros de keroseno por $100 \pm 5 \text{ m}^3$ normales de gas

25.

de pirólisis. Se puede sin embargo llevar a cabo una depuración menos avanzada con keroseno, o sea a temperatura un poco más elevada y con un caudal inferior de keroseno, a condición de completar esta depuración por una purificación, por ejemplo por paso del gas sobre

30.

carbón activo o ácido sulfúrico. La elección de uno



u otro de estos métodos, depende especialmente de consideraciones económicas.

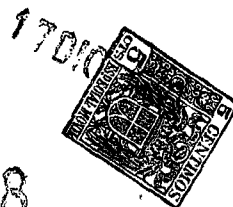
El gas depurado bajo presión, enviado al tubo de síntesis de cloruro de vinilo, no contiene más que 120 partes por millón, de hidrocarburos en C₃ y 20 partes por millón, de hidrocarburos en C₄.

El reactor de síntesis de cloruro de vinilo consiste en un tubo de acero de 2,5 m. de longitud y de un diámetro interior de 33 mm. rodeado de una funda con circulación de un fluido refrigerante. Se introduce una mezcla de gas de pirólisis y de ácido clorhídrico, con un exceso de éste de alrededor del 5% con respecto a la cantidad estequiométrica, con un caudal de unos 150 litros (medidos a 0° C. y 760 mm. de mercurio) por hora y por litro de catalizador. Este catalizador consiste en carbón activo impregnado con 10 % de cloruro mercúrico. La reacción de síntesis se realiza a una temperatura de unos 120° C. y bajo la presión de 10 atmósferas absolutas. El rendimiento de cloruro de vinilo, es superior al 99,5 %.

El gas que sale de este reactor de síntesis de cloruro de vinilo, consiste por tanto en una mezcla de cloruro de vinilo con los principales componentes del gas de pirólisis, a excepción del acetileno, del que no quedan más que trazas, y de una parte de los hidrocarburos de 3 y 4 átomos de carbono.

Esta mezcla gaseosa se trata por dicloroetano que disuelve el cloruro de vinilo. Puede utilizarse un disolvente distinto del dicloroetano, pero este último se emplea con preferencia, dado que se produce en el conjunto de las operaciones.

203318



- Para esta absorción del cloruro de vinilo por el dicloroetano, se utilizan alrededor de 2 litros por hora de dicloroetano, para 2,5 m³/hora de gas (medidos a 0° C. y 760 mm. de mercurio), a una temperatura de unos -30° C. y bajo una presión de 10 atmosferas absolutas. El dicloroetano que ha disuelto el cloruro de vinilo, se manda a una columna de desgaseado, en la que la temperatura, al pie de la columna, es función de la presión de desgaseado. Este desgaseado puede llevarse a cabo a la presión atmosférica y en este caso la temperatura es de 80 - 95° C. En el caso de desgaseado a 10 atmosferas absolutas, la temperatura es de unos 180° C., pero en este caso, para evitar la polimerización del cloruro de vinilo, hay que añadir un inhibidor de polimerización, por ejemplo fenol, hidroquinona, etc. Una concentración de fenol de 0,1 % del peso de dicloroetano, permite evitar esta polimerización del cloruro de vinilo.

- El cloruro de vinilo liberado de la solución en el dicloroetano, contiene un poco de ácido clorhídrico, una parte del etileno y la totalidad de los hidrocarburos de 3 y 4 átomos de carbono, que también se han disuelto en el dicloroetano. El cloruro de vinilo se destila y separa del ácido clorhídrico y luego se somete a una rectificación. Este ácido clorhídrico (correspondiente al exceso de 5 %) y el etileno se envían de nuevo al reactor de síntesis de cloruro de vinilo, lo cual demuestra el interés de llevar a cabo el desgaseado y la destilación bajo presión, a fin de evitar la compresión del ácido clorhídrico nuevamente tratado, com-



263318

presión necesaria cuando este desgaseado y esta destilación se realizan a la presión atmosférica.

La mezcla gaseosa no disuelta en el dicloroetano, tiene la composición siguiente.

5.	H	50,24 % en volumen
	₂	
	N	4,21
	₂	
	CO	20,62
	CH	12,25
	₄	
	C H	0,05
	_{2 2}	
10.	C H	12,13
	_{2 4}	
	C H	0,50
	_{2 6}	

A esta mezcla gaseosa se le añade cloro en proporción estequiométrica calculada con respecto al etileno contenido en esta mezcla, y se introducen los reactivos en un reactor de síntesis de dicloroetano, Este reactor consiste en un tubo de acero, de una longitud de 2,50 m. y de un diámetro interno de 40 mm., rodeado de una envoltura de circulación de aceite de enfriamiento. Las condiciones de síntesis son: temperatura de 130° C. y presión de 10 atmosferas absolutas. En este reactor, se introduce la mezcla gaseosa que contiene el etileno y se inyecta en ella el cloro, mantenido a una temperatura de unos 100° C., para impedir la condensación de este cloro a la presión de 10 atmosferas absolutas.

En este tubo de síntesis, de acero, la reacción se realiza sin introducción de catalizador, y puede calcularse que las paredes o eventualmente partículas de cloruro férrico formadas por acción del cloro sobre dichas paredes, inician la reacción de síntesis.

263318



Se ha observado que en estas condiciones, el etileno se transforma en dicloroetano con un rendimiento del 100 % prácticamente y que el monóxido de carbono y los demás componentes gaseosos que acompañan al etileno, no reaccionan prácticamente.

5.

Los productos que salen de este segundo reactor, se enfrían a -33° C., sometidos a una presión de 10 atmosferas absolutas, lo cual proporciona, por una parte, dicloroetano líquido que se destila, y por otra parte, un gas residual que se utiliza para la producción de los gases calientes en los que se piroliza la nafta, al principio del ciclo de las operaciones. Este gas residual consiste en

10.

H	57,17 % en volumen
$\begin{matrix} 2 \\ N \end{matrix}$	4,79
$\begin{matrix} 2 \\ CO \end{matrix}$	23,46
CH	13,94
$\begin{matrix} 4 \\ C H \end{matrix}$	0,06
$\begin{matrix} 2 & 2 \\ C & H \end{matrix}$	0,58
$\begin{matrix} 2 & 6 \\ C & H \end{matrix}$	

15.

20. Se piroliza el dicloroetano destilado, se vaporiza y se caldea previamente, a una temperatura de 450° C. sometido a una presión de 8 kg/cm^2 en presencia de carbón activo descenizado, o sea de acuerdo con la técnica descrita en la Patente Belga nº 563.247 del mismo solicitante. Así se obtiene una nueva cantidad de cloruro de vinilo, así como ácido clorhídrico que se envía de nuevo a la síntesis de cloruro de vinilo en el primer reactor. El rendimiento de esta pirolisis es de 99% con una proporción de transformación del dicloroetano, de
- 25.
30. alrededor de 65 %, por paso.

7 DIC



263318

Del conjunto de estas operaciones, resulta que se obtiene 1 tonelada de cloruro de vinilo, partiendo de 800 kg/ de oxígeno, 900 kg. de nafta y 565 kg. de cloro, sin concentración previa, en estado de pureza, del acetileno y del etileno, lo cual comprueba la ventaja económica de este procedimiento.

Utilizando el procedimiento de este invento, es pues posible preparar cloruro de vinilo, con rendimientos y un grado de pureza elevados, partiendo de nafta u otro hidrocarburo, de oxígeno y de cloro, dado que la mezcla gaseosa que diluye el acetileno y el etileno en el gas de pirólisis, es rica en hidrógeno y puede volverse a utilizar para la producción de los gases calientes en los que se inyecta el hidrocarburo a pirolizar.

15.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que el procedimiento anteriormente indicado es susceptible de modificaciones de detalle, 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 18 de diciembre de 1959, nº 43/182/59 acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales 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.

30.

1ª.- Procedimiento de preparación de cloruro

263318

17 DIC



- de vinilo, caracterizado por realizarse la pirólisis de un hidrocarburo por inyección en gases calientes; por depurarse el gas de pirólisis así obtenido, para eliminar el negro de carbón, los alquitranes y los hidrocarburos no saturados de más de 2 átomos de carbono; por hacer pasar el gas así depurado, en mezclas con ácido clorhídrico gaseoso, a un primer horno de catalisis que contenga cloruro mercúrico como catalizador; por separar después el cloruro de vinilo formado, mezclar cloro
- 5.
10. al gas de pirólisis así liberado del acetileno, y hacer pasar esta mezcla a un segundo horno para la síntesis catalítica de dicloroetano; por separar y purificar el dicloroetano, a continuación pirolizarlo en cloruro de vinilo y ácido clorhídrico, y mandar de nuevo este ácido clorhídrico al primer horno de síntesis de cloruro de vinilo.
- 15.

2^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1^a, caracterizado porque el gas residual que sale del segundo horno de catálisis y liberado del dicloroetano, se utiliza para la preparación de los gases calientes en los que se inyecta el hidrocarburo a pirolizar.

20.

3^a.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 1^a o 2^a, caracterizado porque todas las operaciones se realizan a una presión superior a la atmosférica; la síntesis del dicloroetano, a partir del etileno, y de cloro, se cataliza por las paredes del reactor, de acero, en el que se lleva a cabo la síntesis; el cloruro de vinilo formado en el primer horno de catalisis, se recupera por disolución selectiva ba-

25.

30.



200008

jo presión, en dicloroetano, seguida por una destilación bajo presión, este dicloroetano contiene de 0,01 á 1 % en peso de un inhibidor de polimerización para el cloruro de vinilo, y el inhibidor de polimerización es el fenol.

5.

4ª.- Procedimiento de preparación de cloruro de vinilo; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de diez y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid,

17 DIC 1960

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

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
E.P.