

5 JUN. 1963



P. 24.373

A 69.275
Case 3.292 File E-41
ICB (LIR)

286490

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 27 de marzo de 1963, con el nº 286.490

en

E S P A Ñ A

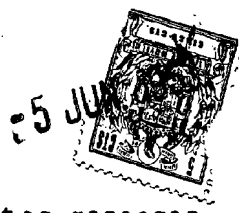
por VEINTE años

a nombre de PITTSBURGH PLATE GLASS COMPANY, entidad norteamericana establecida en One Gateway Center, Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE CLORURO DE VINILO"

El presente invento se refiere a la producción de cloruro de vinilo. Más particularmente, se refiere a un procedimiento de oxiclорación basado en la utilización de etano para producir cloruro de vinilo en estado puro como producto
5 final.

El etano puede oxiclорarse en presencia de un catalizador de haluro metálico a temperatura elevada para producir corrientes gaseosas que contienen cantidades relativamente grandes de cloruro de vinilo. Así, por ejemplo, al oxiclорar
10 etano con HCl o cloro en presencia de oxígeno elemental y un



catalizador de haluro metálico, se producen corrientes gaseosas que contienen cloruro de hidrocarburo, que encierran cantidades apreciables de cloruro de vinilo cuando la reacción se realiza a temperaturas elevadas. Durante la producción de cloruro de vinilo de acuerdo con este procedimiento, resultan también cantidades considerables de otras sustancias orgánicas y, además, se obtienen grandes cantidades de etileno. Por tanto, el resultado general de dicho procedimiento es la producción de corrientes gaseosas que contienen cantidades variables de cloruros de hidrocarburos, de los que una cantidad considerable es cloruro de vinilo.

De acuerdo con el presente invento, recurriendo a varias operaciones nuevas de condensación, destilación y recirculación, se proporciona un procedimiento que da como producto final cloruro de vinilo con elevados rendimientos, calculados sobre la base del etano alimentado al sistema. Así, pues, en el presente procedimiento, se cargan etano, un agente de cloración seleccionado del grupo constituido por cloro o HCl o mezclas de cloro o HCl y un gas que contenga oxígeno, en una zona de reacción catalítica que tiene un catalizador de haluro metálico y trabaja a una temperatura comprendida entre 470°C y 550°C. En estas condiciones, se obtiene una corriente de producto de cloruro de hidrocarburo, que contiene cantidades predominantes de etileno y cloruro de vinilo, y cantidades menores de otros cloruros de hidrocarburos. El material que sale del reactor se hace pasar a un condensador que trabaja a una temperatura suficiente para condensar prácticamente la totalidad de los cloruros de hidrocarburo contenidos en la corriente. Los hidrocarburos no condensables y los gases inorgánicos, tal como etano que no



ha reaccionado, etileno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y oxígeno, se hacen pasar desde el condensador, por un lavador alcalino, para eliminar cualquier HCl que pueda haber sido retenido, así como el CO₂ producido. Los materiales gaseosos que salen del lavador alcalino se pasan luego por una tubería de recirculación, hasta la porción de alimentación del reactor.

Esta corriente gaseosa que contiene cantidades predominantes de etileno y también etano que no ha reaccionado, se regula luego con la alimentación de etano para proporcionar el etano necesario para reacción, alimentándose con proporciones de cloro a la zona de reacción que den un producto de cabecera de cloruro de vinilo de acuerdo con una de las reacciones siguientes:



Así, pues se mantiene un equilibrio entre las corrientes gaseosas recirculantes procedentes del lavador alcalino que entran en la zona de reacción, y el HCl o el Cl₂ que se está alimentando a dicha zona para proporcionar los átomos de cloro necesarios para la alimentación hidrocarbonada y para dar medios para que salga de la zona de reacción un producto constituido predominantemente por cloruro de vinilo.

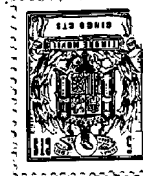
Los cloruros orgánicos licuados en la zona de condensación se separan en fases en una fase acuosa y una fase orgánica. La separación de fases tiene lugar por gravedad y, la fase acuosa, que contiene predominantemente



una mezcla de agua y HCl, se tira o se trata para recuperar HCl. La fase orgánica se pasa a través de una zona de secado y se introduce en una columna de destilación que trabaja en condiciones que dan un producto de cabecera de cloruro de metilo, cloruro de vinilo y cloruro de etilo, mientras que los fondos de la zona de destilación contienen predominantemente productos que hierven por debajo del punto de ebullición del cloruro de etilo. Así, pues, los materiales del tipo del cloruro de metileno y los del tipo de cloruro de hidrocarburo más denso salen de la primera zona de destilación como colas de dicha zona.

La descarga de cabecera de la primera zona de destilación se carga luego en una segunda zona de destilación, donde el cloruro de metilo se separa como cabecera y se retorna a través de una tubería de recirculación, a una zona de evaporación, donde se evapora junto con otros materiales y se introduce como sustancias hidrocarbonadas y cloro en la zona de reacción de oxiclорación. La descarga de colas de la segunda zona de destilación contiene cloruro de etilo y cloruro de vinilo. Esta descarga de colas se hace pasar a una tercera zona de destilación, que trabaja a temperatura y presión suficientes para dar una cabecera de cloruro de vinilo prácticamente puro y colas de cloruro de etilo. El cloruro de etilo se hace recircular preferiblemente por una tubería de recirculación hasta la zona de evaporación. Si se desea, puede recuperarse este cloruro de etilo como subproducto del procedimiento.

Las sustancias pesadas recuperadas como colas en la primera zona de destilación se introducen en una cuarta columna de destilación en la que se descargan



como productos de cabecera cloruro de metileno e hidrocarburos clorados C_2 que contienen de 2 a 3 átomos de cloro. Estas sustancias pueden hacerse recircular también a la zona de evaporación. Las sustancias densas descargadas de la última zona de destilación se utilizan convenientemente para realizar operaciones de oxiclорación para dar percloroetileno y tricloroetileno utilizando oxígeno y HCl o Cl_2 como agente de cloración.

Como puede verse, gracias al presente invento, se proporciona un procedimiento que, utilizando la totalidad de los materiales resultantes durante las reacciones, da altos rendimientos de cloruro de vinilo a partir de etano en un sistema de reacción de oxiclорación. Las sustancias de hidrocarburo clorado distintas de cloruro de vinilo que se utilizan directa o indirectamente en el procedimiento proporcionan un rendimiento general de cloruro de vinilo a partir de etano, que es excepcionalmente elevado.

Para una comprensión más completa del presente invento, se hace referencia al dibujo adjunto, en el cual se muestra un esquema ilustrativo del procedimiento del presente invento.

Como puede verse en el dibujo, se cargan etano, cloro o HCl y oxígeno por las tuberías 1, 2 y 3, respectivamente, en una tubería de alimentación 4, que termina en la parte del fondo de un reactor de lecho fluidizado 7. Aunque, en el dibujo, se muestra una tubería de alimentación común 4, debe sobreentenderse, como es natural, que pueden emplearse tuberías individuales que terminen directamente en la parte del fondo del reactor de lecho fluidizado 7. También se representa una tubería 5, que termina en la tubería de alimentación 4 y suministra la recirculación de etano y etileno y materiales gaseosos



inertes a la zona de reacción. Igualmente, se indica una tubería 6, que sirve para introducir materiales de hidrocarburo clorado desde la parte de destilación del procedimiento a la tubería de alimentación gaseosa para la parte de la reacción de oxiclорación del procedimiento suministrando así cloro e hidrocarburo a la zona de reacción de oxiclорación.

El reactor de oxiclорación mismo, designado por el número 7, puede ser cualquier vasija resistente a la corrosión adecuada capaz de resistir las condiciones de temperatura y presión en las que trabaja el procedimiento. Preferiblemente, se emplea níquel como material en el que está contenido el lecho fluidificado de materiales catalíticos. El nivel del lecho se indica por el número 8. Insertado en el lecho fluidizado de materiales hay un serpentín refrigerante 9 que se utiliza para eliminar el calor de reacción, ya que la oxiclорación de etano es de naturaleza exotérmica. La tubería de descarga de producto 10 está situada en la porción superior del reactor y termina en el fondo de un condensador 11 que puede tener la forma de cualquier equipo de condensación corriente capaz de resistir las condiciones corrosivas de los productos químicos que intervienen.

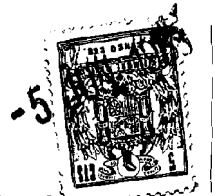
Los productos gaseosos descargados del condensador se transportan a través de la tubería 19 a un lavador alcalino 20. En este lavador los materiales gaseosos se ponen en contacto con soluciones acuosas de hidróxido sódico para eliminar cualquier ácido contenido en los mismos y para eliminar CO₂ del sistema. Aun cuando un lavador alcalino constituye una realización preferida, pueden emplearse otros lavadores tal como lavadores de amina, lavadores de carbonato potásico y análogos. Los productos gaseosos salen del lavador 20 y



se hacen por la tubería 22 hasta un compresor (no representado) y luego a través de la tubería 5 y eventualmente se devuelven a la zona de reacción del reactor de lecho fluidizado 7. La regulación de presión del reactor 7 se mantiene insertando un equipo de regulación de presión en la tubería 21.

El material condensado procedente del condensador 11 pasa a través de la tubería 12 a un separador de fases 13. La fase acuosa se descarga a través de la tubería 14 y la fase orgánica pasa por la tubería 15 a un secador 16, que puede comprender convenientemente un secadero de cloruro cálcico. El material de cloruro orgánico secado que pasa a través del secador, pasa por la tubería 17 a una columna de destilación 18.

En la columna de destilación 18 se regulan las condiciones de presión y temperatura de manera que proporcionen una cabecera de cloruro de metilo, cloruro de etilo, y cloruro de vinilo y colas de materiales que hierven por encima de $12,3^{\circ}\text{C}$ o del punto de ebullición del cloruro de etilo bajo las condiciones de presión mantenidas en la columna. Las colas procedentes de la columna 18 se pasan a través de la tubería 25 y la 26 a un destilador 33. En el destilador 33, se regulan las condiciones para proporcionar una cabecera constituida en su totalidad por cloruros de hidrocarburos en C_1 que hierven a la temperatura del punto de ebullición del 1,1,2- tricloroetano o menor, y cloruros de hidrocarburos en C_2 que hierven por debajo del punto de ebullición del 1,1,2-tricloroetano. La descarga de colas de la columna de destilación 33 se recoge a través de la tubería 35 y puede utilizarse como alimen-



tación de un procedimiento de oxiclорación en el que se hacen reaccionar hidrocarburos más clorados con oxígeno, HCl o cloro o mezclas de los mismos, para producir percloroetileno y tricloroetileno. La cabecera del destilador 33, es decir, los materiales que hierven por debajo de 113°C. bajo condiciones normales de presión, se retiran a través de la tubería 34 y pasan a un vaporizador 36.

Los productos de cabecera que salen de la columna de destilación 18 se pasan a través de una tubería 23 a una segunda columna de destilación 24 que trabaja bajo condiciones de temperatura y presión para proporcionar un producto de cabecera de cloruro de metilo que se descarga por la tubería 27 y finalmente se retorna a un vaporizador 36. La descarga de colas del destilador 24 se recoge por la tubería 28 en un tercer destilador 30 que trabaja en condiciones de temperatura y presión suficientes para proporcionar un producto de cabecera de cloruro de vinilo, y se retira producto cloruro de vinilo esencialmente puro del sistema a través de la tubería 29. La descarga de colas de la zona que contiene predominantemente cloruro de etilo se retira por la tubería 31 y se envía al vaporizador 36 o bien, a través de la tubería 32, como C_2H_5Cl sub-producto. En el vaporizador 36, se calienta la totalidad de los materiales de cloruro de hidrocarburo que no están en estado de vapor, se evaporan y se introducen, a través de la tubería 6, en la tubería de alimentación para el reactor de oxiclорación número 7.

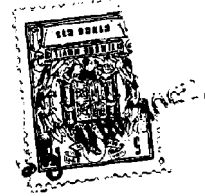
De acuerdo con este invento, los materiales de cloruro de hidrocarburo recirculados a través de la tubería 6 a la zona de reacción pueden convertirse conveniente-



mente, junto con la alimentación de etano, en producto de cloruro de vinilo útil. Así, pues, el cloruro de etilo, que forma una porción predominante del material recirculado en la tubería 6, se convierte fácilmente en cloruro de vinilo en las condiciones de oxiclорación que prevalecen en la zona de reacción de oxiclорación, donde el etano se está haciendo reaccionar con un agente de clорación y oxígeno para producir cloruro de vinilo.

La zona de reacción contiene, como es natural, un material catalítico de oxiclорación, tal como un catalizador de haluro metálico, preferiblemente un cloruro de un metal multivalente, como cobre, hierro, cromo o análogo. Un catalizador particularmente efectivo para las reacciones realizadas en el lecho fluidizado es un catalizador de cloruro de cobre-cloruro potásico impregnado sobre un soporte poroso. Generalmente, se utilizan soluciones de cloruro de cobre y cloruro potásico para suministrar el cobre y el potasio para el material soporte. Las soluciones se preparan, típicamente, empleando proporciones equi-molares de cobre y potasio. Pueden emplearse excesos de cloruro de cobre, si se desea, sin que se originen perjuicios de ninguna clase sobre el funcionamiento del material catalítico. En general, el catalizador empleado en el procedimiento contiene cobre en cantidades sustanciales. Se entiende por cantidades sustanciales de cobre una partícula de catalizador que contiene aproximadamente entre 4 y 12 por ciento de cobre en peso, de la partícula impregnada.

Los materiales soporte pueden variar considerablemente y dependerán en gran parte del tipo de operación que se esté realizando. Como se representa en el dibujo



adjunto, se emplea un reactor de lecho fluido. Para operaciones de esta naturaleza, se ha encontrado que da resultados particularmente eficaces como soporte catalítico el producto denominado Florex, que es una tierra decolorante tratada, que se fabrica por la Floriden Corporation. Como es natural, si se desea, puede emplearse un reactor de lecho fijo en lugar del reactor de lecho fluido 7 representado en el dibujo, y, en tal caso, se ha encontrado que es un material soporte particularmente eficaz para el catalizador el producto Celito, que es una tierra diatomácea calcinada, fabricada por la Johns-Manville Corporation. En todo caso, pueden emplearse otros muchos materiales como soportes para los catalizadores, y se utilizan materiales tales como sílice, alúmina, tierras decolorantes, kieselguhr, pómez y otros análogos.

Los catalizadores se depositan generalmente sobre el soporte desde soluciones acuosas y pueden depositarse de cualquier manera conveniente. Así, por ejemplo, pueden inmergirse simplemente las partículas soporte en soluciones acuosas que contienen los componentes catalíticos, y evaporar el agua de solución de las partículas soporte después de retirarlas de la solución. Si se desea, puede rociarse las soluciones que contienen el catalizador sobre partículas colocadas en dispositivos de mezclado, tal como volteadores rotatorios, mezcladores, etc., y evaporar la solución de las mismas secando durante la operación de mezclado. Otro método eficaz para impregnar partículas soporte con material catalítico se funda en rociar sobre un lecho fluidizado de partículas soporte una solución que contiene el catalizador. Durante la fluidización y la impregnación de las partículas soporte, se aplica calor al lecho fluidizado por medio de gases fluidizantes inertes



calientes para evaporar el agua de solución de las mismas y dejar un lecho fluidizado de partículas soporte uniformemente impregnadas con el material catalítico.

5 Al tratar de los lechos fluidizados en la Memoria descriptiva y en las reivindicaciones, se sobreentenderá que el término "lecho fluidizado" se emplea en sentido amplio. Al poner en práctica un procedimiento de lecho fluido, se hacen pasar en sentido ascendente reaccionantes gaseosos de velocidades variables a través de un lecho de partículas con-

10 teniendo catalizador sólido en forma finamente dividida. Cuando un gas se hace pasar a través de un lecho de material en partículas sólidas, pueden establecerse varias condiciones diferentes dependiendo de la velocidad gaseosa, del tamaño de la partículas, y de otras consideraciones semejantes. Así,

15 por ejemplo, si la velocidad gaseosa es baja, el lecho de sólidos permanece estático. A medida que se incrementa la velocidad gaseosa en el lecho, parte de las partículas se van suspendiendo dinámicamente en la corriente gaseosa ascendente. Como consecuencia de esto, se expande la altura de lecho, y

20 se establece un lecho que se denomina "lecho dinámico". Si la velocidad gaseosa se aumenta todavía más, la totalidad de las partículas quedan suspendidas y el lecho se expande todavía más. Finalmente el lecho puede adquirir un estado altamente turbulento que se asemeja en muchos aspectos al de un líquido en ebullición.

25

El presente procedimiento puede aplicarse a un lecho dinámico o a un lecho que se parece al lecho de tipo de líquido en ebullición, quedando abarcados ambos lechos por el término "lecho fluidizado" empleado aquí. Las condiciones exactas necesarias para establecer cualquiera de las condiciones

30



de lecho dependen de factores tales como tamaño de partícula de los componentes de lecho, velocidades gaseosas, densidad de las partículas, etc. Wilhelm y Kwauk, Chemical Engineering Progres, volumen 44, página 201 (1948), han establecido una ecuación de los varios factores necesarios para la fluidización de un lecho y, siguiendo los principios allí explicados, pueden proporcionarse las condiciones de lecho deseadas.

Las "oxicloraciones" de que aquí se trata pueden realizarse también convenientemente en reactores de lecho fijo y, al realizar reacciones en lecho fijo de acuerdo con este invento, se emplean generalmente reactores tubulares o alargados, es decir, reactores de considerable longitud en comparación con su diámetro interno. Al utilizar estos reactores, su longitud está comprendida usualmente entre 8 y 600 veces su diámetro interno. El diámetro de los reactores tubulares empleados puede variar considerablemente y pueden utilizarse tubos que tengan diámetro interno comprendido entre 0,63 cm. y 20,32 cm. Preferiblemente, se emplean convenientemente reactores que tienen diámetros internos comprendidos entre 2,54 cm. y 7,62 cm. para operaciones en lecho fijo.

Los reactores en que se realizan las reacciones de oxicloration son, típicamente, de acero dúctil, níquel u otro material estructural adecuado que tiene alguna resistencia a la corrosión frente a los gases presentes, pero pueden incluir también reactores metálicos que tienen un revestimiento resistente a la corrosión adecuado sobre sus paredes internas, por ejemplo, puede utilizarse un revestimiento cerámico.

Para producir corrientes de cloruro de hidro-



carburo en las que predominen cloruros de hidrocarburo in-
saturado en una zona de reacción de oxiclорación, es preciso
mantener un control exacto y cuidadoso de la temperatura de
la zona de reacción del procedimiento. Así, pues, es impor-
5 tante que la temperatura de la zona de reacción catalítica
utilizada aquí se mantenga entre 470 y 600°C. Preferiblemente,
las temperaturas se controlan entre 485 y 520°C., ya que se
ha encontrado que la regulación de la temperatura alrededor
de 500°C. produce los resultados de máxima ventaja en cuanto
10 se refiere a la productividad de cloruro de vinilo. Las ope-
raciones a temperaturas por debajo de los límites arriba in-
dicados, independientemente de que se mantengan sobre la reac-
ción otros controles, conducen a un desplazamiento definido
de la distribución de producto de cloruros de hidrocarburos
15 obtenidos y se origina un predominio de hidrocarburos satu-
rados en las corrientes de producto. Análogamente, si las
temperaturas rebasan los límites superiores arriba seña-
lados, se queman grandes cantidades de la alimentación de
material hidrocarbодado a la zona de reacción y, en corres-
20 pondencia con ésto, disminuye la productividad.

Para controlar las temperaturas de las zonas
de reacción de que se trata, puede emplearse cualquier
medio corriente. Así, por ejemplo, puede realizarse con
facilidad el encamisado convenientemente de los reactores
25 o la inserción de serpentines en los mismos y hacer circular
por las camisas o serpentines un refrigerante adecuado para
separar el calor producido por la reacción exotérmica im-
plicada en la reacción de oxiclорación realizada en las
zonas de reacción catalítica. Además, pueden rociarse di-
30 rectamente en las zonas de reacción, siempre y cuando sean



inertes a las condiciones de reacción, sustancias refrige-
rantes, siendo el agua una de las preferidas. Pueden emplear
se otras técnicas de cambio térmico análogas y corrientes,
siempre que pueda realizarse fácilmente el control de las
5 temperaturas dentro de los límites prescritos. De modo con-
veniente, pueden conectarse dispositivos termoreguladores
corrientes al sistema de refrigeración empleado, y mantener
así los lechos catalíticos sin ninguna fluctuación en la
temperatura del lecho.

10 Cuando se utiliza cloro como agente de clora-
ción, las relaciones de alimentación de los materiales ga-
seosos introducidos en las zonas catalíticas de oxiclora-
ción están comprendidas, de modo típico, entre 0,3 moles
de cloro por mol de hidrocarburo y/o clorohidrocarburo,
15 y 2,0 moles de cloro por mol de hidrocarburo. Cuando se
utiliza HCl como agente de cloración, la relación de ali-
mentación de los materiales gaseosos introducidos en las
zonas catalíticas de oxiclорación está comprendida, de
modo típico, entre 0,6 moles de HCl por mol de hidrocar-
20 buro y/o clorohidrocarburo, y 4,0 moles de HCl por mol de
hidrocarburo. Preferiblemente, la relación molar de cloro
a hidrocarburo se controla de modo que proporcione 0,5 mo-
les de cloro por mol de hidrocarburo para dar así hidrocar-
buros etilénicamente insaturados que tienen un bajo conte-
25 nido de cloro, por ejemplo, cloruro de vinilo, cloruro
de alilo, etc., produciéndose predominantemente estos
productos al emplear el catalizador del presente invento.

Análogamente, cuando se emplea HCl como agen-
te de cloración, se controla la relación molar de HCl a hi-
drocarburo y/o clorohidrocarburo controlando la relación
30



de alimentación de manera que resulten 1,0 moles de HCl por mol de hidrocarburo. Como es natural, los expertos en esta técnica comprenderán que, cuando se emplean mezclas de HCl y Cl₂, las relaciones molares de agente clorante a hidrocarburo se controlarán de manera que resulten las relaciones deseadas anteriores con respecto a HCl y Cl₂, teniendo en cuenta la proporción de cada agente clorante presente en la alimentación mixta.

Al suministrar oxígeno a las zonas de reacción de oxiclорación, la relación de alimentación de oxígeno a cloro se controla controlando las velocidades de alimentación de estos materiales, de manera que se introduzcan en las zonas de reacción entre 0,2 moles de oxígeno por mol de cloro y 2,4 moles de oxígeno por mol de cloro. Como comprenderán los expertos en esta especialidad, cuando se emplea aire, la relación de oxígeno a cloro sigue siendo la misma, pero la cantidad de gas conteniendo oxígeno resulta incrementada por la cantidad de los otros gases presentes en el aire. De modo típico, cuando se emplea aire como gas de alimentación y cloro en el agente clorante, la relación molar de aire a cloro se controla para que esté comprendida entre 1 mol de aire por mol de cloro y 12 moles de aire por mol de cloro. Preferiblemente, el oxígeno se suministra en cantidades suficientes para dar un mol de oxígeno por mol de cloro. Con aire, se suministran 5 moles de aire por mol de cloro. Con HCl como alimentación en lugar de cloro, la relación de oxígeno a HCl se controla de manera que dé entre 0,2 moles de O₂ por mol de HCl cargado y 2,4 moles de oxígeno por mol de HCl cargado. Preferiblemente, esta relación se mantiene de manera que



suministre 1 mol de O_2 por mol de HCl. Análogamente, cuando se emplea aire como alimentación, las velocidades de alimentación se controlan de manera que suministren entre 1 y 12 moles de aire por mol de HCl y preferiblemente 5 moles de aire por mol de HCl.

Así, pues, de acuerdo con el funcionamiento específico de este invento, se introducen en el reactor de oxiclорación catalítica etano, cloro, o HCl y oxígeno. El reactor catalítico trabaja a una temperatura comprendida entre $470^{\circ}C.$ y $550^{\circ}C.$, a presión superior a la atmosférica. El efluente gaseoso de la zona de reacción se hace pasar, a través de la tubería 10, a un condensador que trabaja a una temperatura suficiente para condensar prácticamente la totalidad de los cloruros de hidrocarburo que entran en la zona de condensación. De modo típico, se emplean dos condensadores en serie, el primero enfriado por agua a una temperatura de unos $32^{\circ}C.$, y el segundo por un líquido refrigerante a una temperatura comprendida entre $-18^{\circ}C.$ y $-7^{\circ}C.$ El efluente gaseoso de los condensadores se hace pasar, a través de la tubería 19, a un lavador alcalino 20, y se hace recircular, a través de la tubería 22 y la 5, al reactor 7. Periódicamente, se toman muestras de gas del material retirado por la tubería 22 y se analizan para conocer el contenido de hidrocarburo de la corriente gaseosa que está pasando al reactor 7.

Los materiales de cloruro orgánico, contenidos en el separador de fases 13, se hacen pasar, a través del secadero 16, y luego se introducen en el primer destilador 18, que trabaja a una temperatura de cabecera de $64^{\circ}C.$, aproximadamente, a una presión de 4 atmósferas. La columna



de destilación misma puede comprender convenientemente una columna rellena de cualquiera de los materiales resistentes a la corrosión adecuados, por ejemplo, níquel y acero dúctil. El relleno puede estar constituido convenientemente por anillos cerámicos Raschig o por sillas Berl. Si se desea, puede emplearse una columna de platos o platos de burbujeo, en lugar de una columna rellena.

El producto de cabecera que sale de la columna 18 conteniendo cloruro de metilo, cloruro de etilo y cloruro de vinilo, se hace pasar a una columna de destilación 24, que trabaja a una temperatura de cabecera de aproximadamente 22^o C., a una presión de 4 atmósferas. Se retira cloruro de metilo del producto de cabecera, a través de la tubería 27, y se hace recircular, a través del vaporizador 26, al reactor 7.

La descarga de colas de la columna 24 conteniendo cloruro de vinilo y cloruro de etilo se hace pasar, a través de la tubería 28, a una tercera columna de destilación 30, que trabaja con una temperatura de cabecera de unos 47^o C. a 5 atmósferas man. Se descarga producto de cloruro de vinilo de gran pureza, a través de la tubería 29, como cabecera de esta columna, y la descarga de colas de cloruro de etilo se introduce, a través de la tubería 31 en el vaporizador 36 pasando luego al reactor 7. La descarga de colas de la primera columna se introduce, a través de las tuberías 25 y 26, en una cuarta columna de destilación 33, que trabaja a una temperatura de cabecera de unos 100^o C. a presión atmosférica. Todos los materiales que hierven por debajo del punto de ebullición de 1,1,2-tricloroetano se separan



como producto de cabecera a través de la tubería 34 y se introducen en el vaporizador 36. La descarga de colas 35 contiene 1, 1,2-tridoroetano y todos los materiales que hierven por encima del punto de ebullición del 1,1,2-tricloroetano, y se separan para utilizarlos en otras operaciones.

5

El vaporizador 36 se calienta a una temperatura de unos 150°C. y los materiales de cloruro de hidrocarburo contenido en el mismo se introducen, a través de la tubería 6, en la alimentación del reactor de lecho fluido, 7. El análisis periódico de la corriente de salida del vaporizador 6 mediante un aparato adecuado, por ejemplo, analizadores cromatográficos o analizadores infrarrojos, proporciona al operador la información sobre los distintos componentes de la corriente de cloruro de hidrocarburo que se está cargando en la zona de reacción.

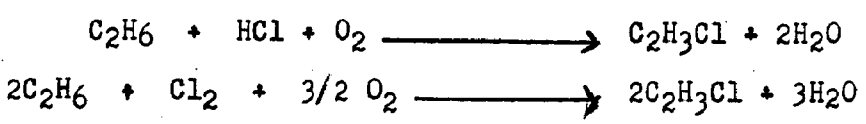
10

15

El cloro contenido en los mismos y los hidrocarburos contenidos también en los mismos, junto con los hidrocarburos contenidos en el material gaseoso que entra en la tubería de alimentación 4, a través de la tubería 5, se compensan con la alimentación de etano, introducida a través de la tubería 1 y la alimentación de cloro a través de la tubería 2 para dar el cloro y los hidrocarburos que se necesitan para satisfacer cualquiera de las ecuaciones:

20

25



Operando de este modo, se obtiene una corriente de producto de cloruro de vinilo de gran pureza (99,5% o más) y sale del sistema de reacción a través de la tubería 29. Los subproductos densos separados a través de la tubería 35 pueden emplearse fácilmente en una reacción

30

2 334 90



de oxicloraación para dar percloroetileno y tricloroetileno, aunque representan una porción muy pequeña de la totalidad de productos orgánicos clorados producidos en el sistema. Es decir, menos de 10% sobre una base molar.

5 Aunque se ha descrito el invento con referencia a ciertas realizaciones específicas, se sobreentenderá, naturalmente, que el invento no se limita a las mismas, excepto en cuanto figura en las reivindicaciones que se adjuntan.

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el día 23 de mayo de 1962, bajo el nº 196.985, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatutos 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

25

30

1.- Un procedimiento para la producción de cloruro de vinilo, que comprende hacer reaccionar en un lecho fluidificado de partículas de catalizador de haluro metálico etano, oxígeno y un agente de cloración elegido del grupo consistente en cloro HCl y mezclas de cloro y HCl para producir así una corriente de producto gaseosos que contiene cloruro de vinilo, etileno y derivados clorados del etano, caracterizado porque el producto de cloruro de vinilo se separa de dicha corriente y dichos etileno y



derivados hidrocarbonados clorados del etano se introducen de nuevo en dicho lecho fluidificado, y las cantidades de etano y agentes de cloración alimentadas a dicha zona se regulan para compensar los hidrocarburos clorados y el etileno alimentados a dicha zona.

5

2.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizado porque la corriente de producto gaseoso comprende una mezcla de hidrocarburos insaturados, hidrocarburos saturados y cloruros de hidrocarburos, el contenido en cloruro de hidrocarburos de dicha mezcla es condensado para separar así los hidrocarburos de dichos cloruros de hidrocarburos, dichos hidrocarburos son alimentados a dicho lecho fluidificado, los cloruros de hidrocarburo condensado se introducen a un sistema separado, el contenido de cloruro de vinilo de dicha mezcla se recupera y los cloruros de hidrocarburos que quedan en dicha mezcla que hierven por debajo del punto de ebullición del 1,1,2-tricloroetano se introducen en dicho lecho fluidificado de partículas de catalizador.

10

15

20

3.- Un procedimiento según el punto 2 caracterizado porque dicho cloruro de vinilo es separado por destilación fraccionada.

4.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 3 caracterizado porque la temperatura de dicho lecho fluidificado es de 485°C. a 520°C.

25



5.- Un procedimiento para la producción de cloruro de vinilo.

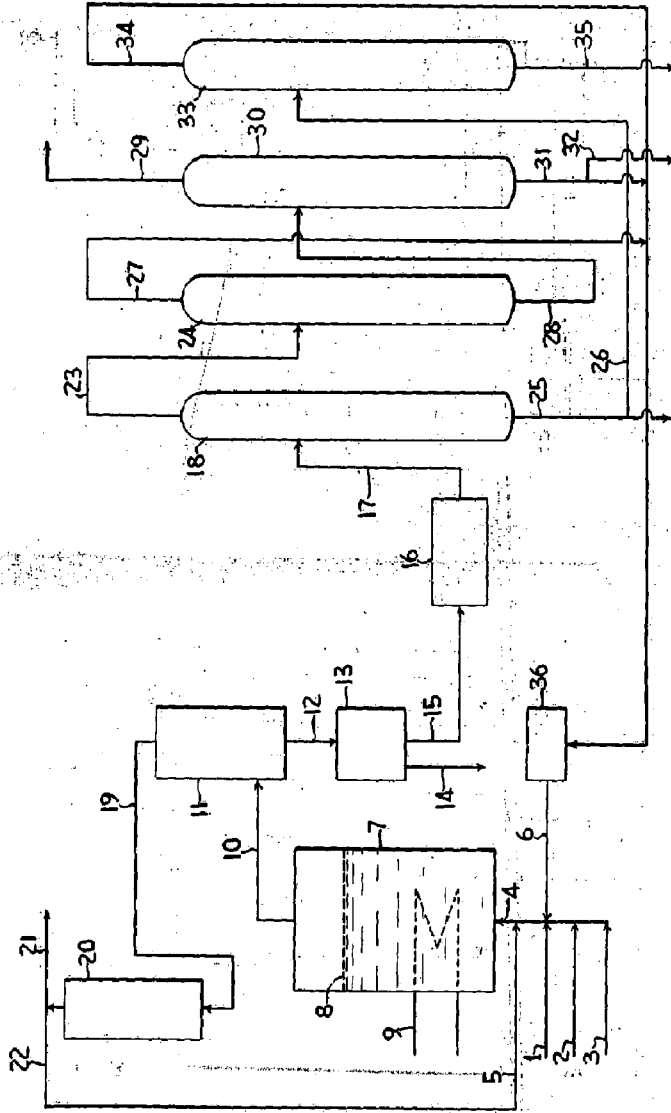
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan, y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 5 JUN. 1963

P.A.
Alberto de Elorza
Per. P. A.
[Handwritten signature]

286490



286490

[Handwritten signature]