



6 MAY 1963

288088

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

por "UN EQUIPO PARA LA PIROLISIS DEL DICLOROETANO" a favor de la firma italiana MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en MILANO (Italia), Larga Guido Donegani, 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un equipo para la pirólisis del dicloroetano en el que el calor necesario es suministrado por vapores de mercurio.

- Se sabe que el calentamiento preciso para la
5. pirólisis del dicloroetano se ha obtenido hasta aquí con productos de combustión, transmitiendo el calor por irradiación y convección forzada, es decir, colocando los tubos del reactor dentro de la cámara de combustión o en comunicación con ella.
 10. Dicho sistema de calentamiento impide un control



288088

térmico eficaz del reactor, en tanto que en la pirólisis del dicloroetano tiene importancia básica un buen control del calentamiento por cuanto dicho control implica la formación ocasional de negro de humo y depósito de carbonilla.

5. La pirólisis del dicloroetano conduce en esencia a la formación de cloruro de vinilo y ácido clorhídrico cuando se desarrolla a temperaturas del orden de 400° a 500°C; a medida que la temperatura rebasa este nivel, la descomposición se vuelve cada vez más intensa y en un momento dado se obtienen (además de los otros productos) cantidades notables de negro de humo, que es el producto final de la descomposición, y el porcentaje de dicho negro de humo aumenta a medida que sube la temperatura.

10. El negro de humo y los depósitos de carbonilla se forman en las paredes de los tubos, de modo que su presencia es ocasionada por el recalentamiento de los mismos.

15. Una vez formado el primer depósito, este induce un descenso del coeficiente de transmisión térmica, y de ahí la necesidad (si se necesita mantener el rendimiento unitario de la pirólisis) de aumentar la temperatura del fluido de calentamiento, lo cual ocasiona un ulterior aumento de la temperatura de las paredes de los tubos y en consecuencia una formación de residuos de carbonilla.

20. Dicho fenómeno es progresivo y anquilosa una instalación por obstrucción de la unidad en breve tiempo.

25. Sin embargo, la obstrucción del reactor no es la única consecuencia del recalentamiento de las paredes: este induce también una mayor tendencia a la corrosión por el ácido clorhídrico (dentro de los tubos) y por los humos de combustión (fuera de los tubos).
- 30.



288088

Cuando se desarrolla la acción corrosiva del ácido clorhídrico, aumenta la formación de cloruros metálicos: estos últimos catalizan en el reactor la formación de productos secundarios, con lo que disminuye el rendimiento de la reacción; luego son trasladados fuera del reactor por los productos pirólisis (dicloroetano sin convertir, cloruro de vinilo, ácido clorhídrico en adición a los productos secundarios) y después de las operaciones de separación se los vuelve a encontrar en el dicloroetano, cuya acción corrosiva en el aparato destilador resulta así reforzada.

La disposición, según la técnica conocida, de tubos de reacción en contacto directo con la cámara de combustión implica, además de los inconvenientes mencionados antes, una fase de puesta en marcha prolongada, a causa de la notable inercia térmica del sistema; dicha inercia es también causa de la escasa elasticidad en el funcionamiento del horno.

Por consiguiente, resulta obvio que el control de calentamiento del reactor para la pirólisis de dicloroetano debería ser tal que garantizara una temperatura uniforme en todos los tubos del reactor, temperatura correspondiente a la óptima para la pirólisis y para evitar cualquier recalentamiento de los tubos.

El objeto del invento que aquí se expone es un nuevo tipo de equipo que no solo permite un control térmico minucioso, sino vencer los numerosos inconvenientes mencionados antes y obtener grados de conversión elevados, así como un funcionamiento, un mantenimiento y un control sencillos de la instalación.

El equipo según este invento está formado por la combinación de diversos elementos y permite obtener un

288088

16



control simple y eficaz del calentamiento para la pirólisis del dicloroetano.

En detalle, dichas características son:

- 5. - separación entre el equipo donde ocurre la producción de calor y el equipo donde ocurre el cambio térmico para la pirólisis;
- empleo de vapores de mercurio como fluido termoconvector;
- producción de vapores de mercurio a dos temperaturas diferentes, para permitir que los vapores de dicloroetano sean recalentados con vapores de mercurio a temperatura inferior de la empleada para los reactores de pirólisis y
- 10. - realización del recalentamiento de los vapores de dicloroetano en aparatos distintos, para permitir el buen control, al final del calentamiento, de las condiciones de vapor del dicloroetano de salida, y tener dicho vapor en estado de descomposición incipiente con ligera formación de ácido clorhídrico, con lo que se inhibe la formación de negro de humo;
- 15. - inyección de un fluido oxidante en el vapor de dicloroetano recalentado, antes de su entrada en los reactores, para disminuir la temperatura necesaria para la pirólisis;
- 20. - fraccionamiento de la pirólisis en una pluralidad de reactores distintos con colector de tubos y, por último,
- empleo de dos condensadores refrigerados por aire, uno para cada caldera, que son indispensables para el ajuste de precisión de la temperatura en los reactores y necesarios para poner en marcha las calderas.
- 25.

30. El nuevo tipo de equipo industrial para el funcionamiento del dicloroetano que a continuación se ilustra, se caracteriza por la combinación de todas las características

288088



16

antes mencionadas.

Con referencia al esquema de dibujos que se adjunta, el equipo está compuesto de los dispositivos siguientes:

5. AP y BP son las dos calderas para producción de vapores de mercurio, AP a presión y temperatura elevadas (9-13 atmósferas, 520-550°C) y BP a presión y temperatura bajas (2-5 atmósferas, 420-470°C). CB es la cámara de combustión en que se quema la nafta enviada por V_1 y de la que salen los humos por F. El vapor de mercurio a baja temperatura suministra calor a los dos recalentadores S_1 y S_2 del dicloroetano y cuando se ha condensado regresa a su caldera BP.

10. El vapor de mercurio a presión elevada, en cambio, suministra calor al reactor de pirólisis R (de preferencia se emplean de 4 a 8 reactores en serie) y vuelve condensado a su caldera AP.

15. En el esquema están representados también los dos condensadores de partida C_1 y C_2 , refrigerados por aire. Se usan para poner las calderas bajo presión y con ellos se efectúa con poco suministro de aire el ajuste fino de la presión en las calderas durante el funcionamiento regular.

20. Dicho ajuste se lleva a cabo produciendo en las calderas un ligero exceso de vapor respecto a la necesario, exceso que se lleva a los condensadores respectivos en que se pasa poco suministro de aire; este está fijado convenientemente en el condensador de presión elevada, y la presión en la caldera de presión elevada se ajusta mediante un controlador que acciona la válvula de admisión de nafta. La presión de la caldera de presión baja se ajusta por medio de un controlador que acciona una válvula del tubo de aire del condensador de presión baja.
- 25.
- 20.



288688

16 M

El aparato de control de presión PC_1 regula la presión de la caldera AP por medio del mando de admisión de nafta V_1 , después de haber situado en la posición más apropiada la válvula V_3 del conducto de aire de C_1 .

5. En cambio, el mando de la presión de la caldera EP se efectúa por medio de la válvula V_2 del conducto de aire de C_2 accionado por el mando de presión PC_2 .

10. El dicloroetano a 1-4 atmósferas, ya vaporizado y precalentado a temperatura del orden de 100° a $160^{\circ}C$, se lleva a los recalentadores S_1 y S_2 y sale de ellos a $350^{\circ}C$ - $400^{\circ}C$ en estado de descomposición incipiente. Después de haber inyectado en la mezcladora M un fluido oxidante para disminuir la temperatura necesaria para la pirólisis, el vapor de dicloroetano pasa a los reactores R , donde se produce el fraccionamiento a temperaturas de 400° - $500^{\circ}C$.

15. Los productos del fraccionamiento pasan luego a las instalaciones de separación del cloruro de polivinilo producido y de recuperación del ácido clorhídrico y del dicloroetano que no ha reaccionado.

20. Las consideraciones que siguen ilustran las ventajas del equipo que es objeto de este invento, así como la eficacia con que se tratan los diferentes problemas que surgen en la operación de pirólisis.

25. Como ya se ha dicho antes, un problema básico es el del control de la temperatura de los reactores, que debe tener por resultado: 1) que se evite cualquier recalentamiento de las paredes de los tubos; 2) que se asegure una temperatura uniforme en todos los tubos del reactor, igual a la temperatura óptima para la reacción de pirólisis. Dichos fines se alcanzan completamente por medio del equipo a que se refiere
- 30.



288088

este invento.

5. En efecto, la diferencia térmica entre el fluido calentado (dicloroetano en cracking) y el fluido de calentamiento (vapor de mercurio que se condensa) se reduce a un mínimo por el elevadísimo coeficiente total de transmisión térmica. En otras palabras, la temperatura de las paredes de los tubos es ligeramente superior a la temperatura del dicloroetano que pasa por ellos y ligeramente inferior a la del mercurio. El coeficiente de transmisión del vapor de

10. mercurio que se condensa es realmente muy elevado, del orden de 100 veces el de los humos de combustión; el coeficiente en el lado del dicloroetano se mantiene elevado recurriendo a caudales de paso elevados.

15. Así es posible actuar con una temperatura del fluido de calentamiento que sea solamente 40°-50°C superior a la de los vapores de dicloroetano, con lo que se evitan recalentamiento.

20. Además, debe observarse que la gran proporción de dicloroetano en los tubos del reactor, además de mejorar el coeficiente de transmisión térmica, impide que se deposite negro de humo.

25. Respecto al punto 2) antes mencionado, o sea la temperatura uniforme en todos los tubos del reactor, esta se asegura por el hecho de que la transmisión de calor se obtiene condensado vapores de mercurio. Además, se permite así:

- efectuar la reacción de una manera particularmente isotérmica;
 - evitar, como ya se ha dicho antes, cualquier recalentamiento local, dado que la temperatura de los tubos está absoluta-
- 30.

288088

16 M



- mente imposibilitada de exceder a la del mercurio condensante, por lo que la temperatura del mercurio se elige tal que confiera a los metales que constituyen los tubos de los reactores temperaturas tales que hagan industrialmente
5. aceptable el ataque o la corrosión por medio del ácido clorhídrico y también del mercurio;
- realizar la forma más apropiada de reactor, puesto que no se está ya ligado a los requerimientos que se plantean cuando han de disponerse los tubos sobre las paredes de
10. una cámara de combustión; la inspección y la limpieza de dichos tubos resulta más sencilla;
- simplificar el curso de la pirólisis, que alcanza en breve tiempo las condiciones regulares de funcionamiento;
 - separar los requerimientos tecnológicos de cambio térmico
15. en una cámara de combustión, de los del cambio térmico en los dispositivos de pirólisis; además, la cámara de combustión, a causa de que ha de calentarse mercurio dentro de ella, es de tamaño mucho menor.
- La presión de los vapores de mercurio y la posibilidad de formar amalgamas con metales aumentan con un
20. exponente bajo al aumentar la temperatura. Para restringir la influencia negativa de este hecho tanto sobre el coste de los aparatos como sobre la duración de los mismos;
- se producen vapores de mercurio a dos temperaturas diferentes (y por tanto a dos presiones diferentes) y se emplea
25. mercurio a temperatura elevada solo cuando es estrictamente necesario, es decir, en los reactores de fraccionamiento;
- se disminuye la temperatura de fraccionamiento, por adición
30. de sustancias oxidantes al dicloroetano, a vapores con

288088



- los que no se perjudica la resistencia de los materiales;
- el recalentamiento de los vapores de dicloroetano se efectúa con vapor de mercurio a temperatura baja. De esta manera: 1) el mercurio se utiliza en los recalentadores a temperatura a la que muestra escasa presión y su acción sobre las paredes metálicas que le comunican el calor o sobre aquellas a las cuales lo transfiere es prácticamente nula. 2) Además, se establece para los vapores de dicloroetano una temperatura límite (la del mercurio condensante) que no puede excederse, lo que permite evitar la formación de negro de humo y admitir el dicloroetano en la mezcladora y luego en los reactores en estado de descomposición incipiente, o sea ya listo para la reacción de fraccionamiento.
- 5.
- 10.
15. Además, para que al final del recalentamiento las condiciones de los vapores salientes de dicloroetano puedan ajustarse todavía mejor, de manera que se los obtenga en estado de descomposición incipiente, con ligera formación de ácido clorhídrico, el recalentamiento se efectúa (según una característica no secundaria de este invento) en dos recalentadores distintos, que se indican en el esquema con S_1 y S_2 .
- 20.
- Estos dos dispositivos, que, como se ha manifestado antes, se calientan con vapores de mercurio a temperatura baja, muestran características diferentes.
- 25.
- La primera etapa del recalentamiento, en la que no hay peligro de que se forme negro de humo, se efectúa en S_1 , donde el gas pasa con intenso caudal específico; la segunda etapa, en la que se va llegando cerca de la temperatura de fraccionamiento y el negro de humo puede formarse
- 30.



288088

5. con facilidad, se efectúa en el recalentador S_2 , en el que el caudal específico es menor que en S_1 ; los tubos de S_2 están llenos de esferas para aumentar la superficie con que entre en contacto el dicloroetano y para inhibir la reacción de pirólisis (a causa de lo que se llama "efecto mural").
10. Además, por lo que atañe a los reactores, la construcción de estos en una pluralidad de elementos permite, no solamente que se homogeneice el gas cuando sale de un elemento para entrar en el siguiente, sino también que se planee la limpieza de un solo elemento (el eventualmente obstruido) mientras se evita en consecuencia, cuando así está previsto, la intervención en un solo reactor de tamaño notable, lo que resultaría gravoso económicamente y complicado técnicamente.
15. Además, el gas que llega a cada elemento reactor se traslada, por medio de expedientes apropiados, de tal modo que toque todos los tubos del propio elemento; una pieza de forma apropiada, colocada en el fondo, y placas perforadas cónicamente, que pueden desmontarse (para sustituir las, posiblemente, cuando se han desgastado con el tiempo) y superponerse a placas de tubo, permiten, o bien efectuar la distribución de gas correcta antes mencionada, o proteger dichas placas de tubo (estos dispositivos no están ilustrados).
20. La pirólisis del dicloroetano se ha efectuado con un equipo del tipo aquí reivindicado que presentaba las siguientes características básicas:
- 25.

288088



- caldera de alta presión: presión, 9-13 atmósferas
temperatura, 520-550°C
- caldera de mercurio de baja presión:
5. presión, 2-5 atmósferas
temperatura, 420-470°C
- presión del vapor de dicloroetano: 1-4 atmósferas
- 1º recalentador: temperatura de entrada del dicloroetano: 100-160°C
caudal específico de dicloroetano:
10. 70,000-100,000 kg/h.m²
- 2º recalentador: temperatura de salida del dicloroetano: 300-400°C
caudal específico de dicloroetano:
15. 10,000-50,000 kg/h.m²
- reactores: cuatro, en serie
temperatura del dicloroetano en fraccionamiento:
20. 400-500°C
caudal específico de dicloroetano:
60,000-180,000 kg/h.m².

25. Se ha observado una formación muy reducida de negro de humo y de depósitos de carbonilla (0,04% en peso respecto al dicloroetano convertido). El grado de conversión (proporción entre el dicloroetano convertido y el dicloroetano suministrado) ha alcanzado valores de 65% aproximadamente; el rendimiento (proporción entre el dicloroetano convertido en cloruro de vinilo y el dicloroetano convertido de cual-

30.

288688

16 MAY



quier manera) fue de 94-96%, y el consumo de oxidante inyectado en la mezcladora fue muy bajo (0,2 ± 0,3% respecto al dicloroetano suministrado).

5. El mantenimiento se ha manifestado sencillo, la intervención en los reactores para eliminar de ellos las obstrucciones se requirieron a intervalos de tiempo grandes, y el control y la elasticidad de funcionamiento resultaron excepcionalmente fáciles.

10. El cloruro de vinilo producido mostró coeficientes de polimerización del mismo orden que los del cloruro de vinilo obtenido a partir del acetileno; no hubo necesidad de sostenerlo, a hidroclicación subsiguiente, ya que faltaban en él las impurezas que merman su coeficiente de polimerización.

15. Además, por la ausencia de recalentamientos, los cloruros metálicos presentes en el dicloroetano sin convertir no excedían de 0,004 g/kg.

= . =

2886886 M.M.



N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente italiana Nº 9827/62 del 17 de mayo de 1962.

5. 1. Un equipo para la pirólisis del dicloroetano, constituido en esencia por los recalentadores que llevan el evapor de dicloroetano al estado de descomposición incipiente y por los reactores en los que se produce la verdadera pirólisis, caracterizado por el hecho de que el calor se suministra a dichos aparatos por medio de un fluido termoconductor condensante, a fin de separar el equipo en que se desarrolla la producción de calor y el equipo en que se desarrolla el cambio térmico.
10. 2. Un equipo según se ha definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el fluido termoconvector está constituido por vapor de mercurio que se condensa y de que para su producción se emplean dos calderas a presión diferente y por lo tanto a temperatura diferente, utilizándose para el recalentamiento el vapor de mercurio a temperatura baja y para la pirólisis el vapor de mercurio a temperatura elevada.
15. 3. Un equipo según se ha definido en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que, para el
- 20.



288088

ajuste de presión de las temperaturas en los reactores, se emplean dos condensadores refrigerados por aire, uno para cada caldera, y estos condensadores se utilizan también para poner en marcha las calderas.

5. 4. Un equipo según se ha definido en la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que el ajuste de precisión de la presión de las calderas se efectúa produciendo en las calderas un ligero exceso de vapor respecto a la cantidad necesaria y este exceso se lleva a los condensadores respectivos, a los que se pasa un pequeño suministro de aire, que se fija convenientemente en el condensador de presión alta ajustando la presión en la caldera de presión alta por medio de un controlador que acciona la válvula de admisión de nafta, y la presión de la caldera de presión baja por medio de un controlador que acciona una válvula del tubo de aire de los condensadores de presión baja.
- 10.
- 15.
5. Un equipo según se ha definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que, antes de admitir en los reactores los vapores de dicloroetano recalentados hasta descomposición incipiente, se inyecta en los reactores un porcentaje determinado de un fluido oxidante.
- 20.
6. Un equipo según se ha definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el recalentamiento del dicloroetano se efectúa en una pluralidad de dispositivos recalentadores, de preferencia dos, y de que en el segundo recalentador, que tiene un suministro específico de dicloroetano inferior al primero, los tubos están llenos de cuerpos aptos para incrementar la superficie de contacto, mejorar el cambio térmico e inhibir la reacción.
- 25.
30. 7. Un equipo según se ha definido en las reivindicaciones

288C88



- ciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la verdadera pirólisis se desarrolla en una pluralidad de reactores en serie, de preferencia 4 a 8, conectados entre si de modo que puedan excluirse rápidamente uno o más de ellos, a fin
5. de eliminar obstrucciones ocasionales, con lo cual el sistema puede realizarse de modo que queda efectuar la exclusión sin interrumpir el funcionamiento de la instalación.
8. Un equipo según se ha definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que los recalentadores o los reactores son cambiadores con haces de tubos rectilíneos.
10. 9. Un equipo para la pirólisis del dicloroetano. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de quince hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de una lámina de dibujos.
- 15.

Madrid, a 16 de mayo de 1963

MONTECATINI, Società Generale per l'Industria
Mineraria e Chimica.

p. a.

JAI ME I SERN MIRALLES
P. P.

R/S MONTECATINI, Società Generale per
l'Industria Mineraria e Chimica

Hoja única



Fig.2

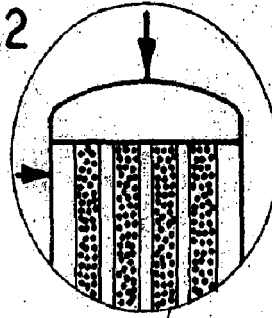
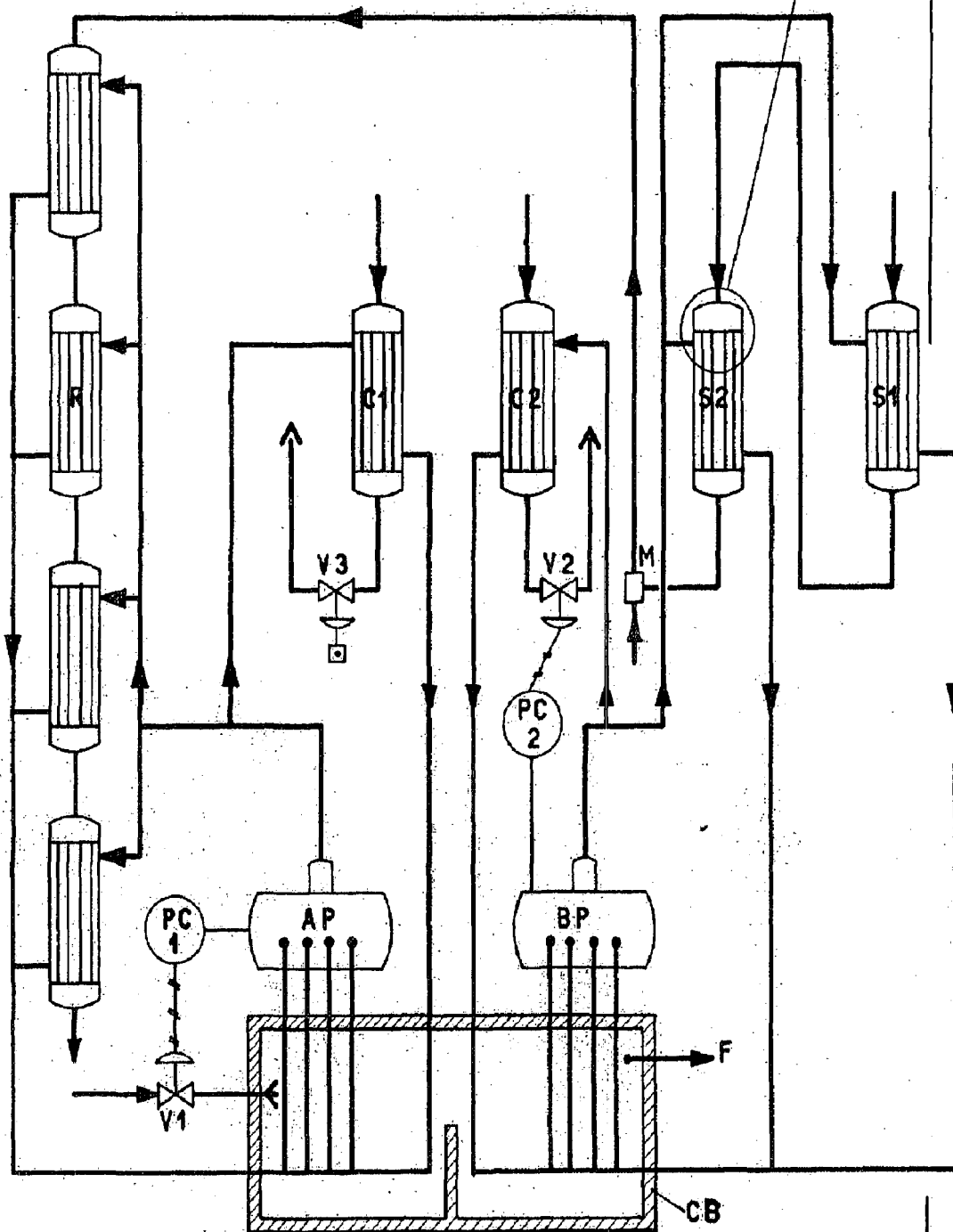


Fig 1



Madrid, 16 MAY. 1963
p.p. Jaime Isern
[Signature]