

331102



774

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
KNAPSACK AKTIENGESELLSCHAFT, de naciona-
lidad alemana, domiciliada en KNAPSACK
bei Köln (Alemania); por: "PROCEDIMIENTO
DE FABRICACIÓN DE CLORURO DE VINILO A
PARTIR DE 1,2-DICLOROETANO IMPURIFICADO".

.....ooo000ooo.....

El presente invento se refiere a un procedimiento de
fabricación de cloruro de vinilo por craquización incompleta de
1,2-dicloroetano a elevada presión y temperaturas entre unos
450° y 650°C en ausencia de catalizadores, en donde la mezcla
5 gaseosa, que está compuesta por cloruro de vinilo, cloruro de
hidrógeno, 1,2-dicloroetano no transformado, así como por sus-
tancias de bajo punto de ebullición y sustancias de alto punto
de ebullición que hierven respectivamente por debajo y por en-
cima de unos 83°C (760 Torr) como subproductos, y que sale de
10 la zona de craquización es condensada parcialmente en una primera



fase de destilación para eliminar el cloruro de hidrógeno, y a continuación es conducida a una segunda fase de destilación para separar el cloruro de vinilo.

Es ya conocido, por ejemplo en las patentes alemanas 857.957 y 899.191, en la patente USA 2.724.006 y en la patente británica 938.824 obtener cloruro de vinilo por desdoblamiento térmico de cloruro de hidrógeno a partir de 1,2-dicloroetano puro en la fase de vapor a elevada presión (p.ej. 9 a 38, de preferencia 20 a 35 ata) y temperaturas entre unos 450^o y unos 650^oC sin catalizadores, en un tubo de acero vacío.

Con el fin de impedir reacciones secundarias indeseables, regulando la temperatura de craquización se deja ahí que el 1,2-dicloroetano reaccione, a lo sumo, sólo en las 2/3 partes aproximadamente. En la bibliografía apenas se describe la obtención pura, costosa y técnicamente muy aparatosa en la práctica; del 1,2-dicloroetano no transformado (punto ebullición 83^oC) por separación de las impurezas que hierven con facilidad, o sea las denominadas "sustancias de bajo punto de ebullición". Únicamente en la patente británica 938.824 ya citada se menciona una sola columna para separar por destilación las sustancias de bajo punto de ebullición del 1,2-dicloroetano que de ordinario contiene impurezas que hierven a más temperatura todavía que 83^oC o sea las denominadas "sustancias de alto punto de ebullición". El 1,2-dicloroetano liberado de las sustancias de bajo punto de ebullición se destilaba seguidamente, hasta ahora, para eliminar las

10 SEP. 

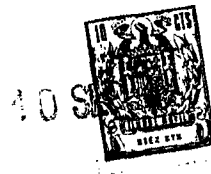
sustancias de alto punto de ebullición, y se le conducía de vuelta al horno de craquización con una pureza, p.ej. del 99,9 %. Mientras que la separación por destilación de las sustancias de alto punto de ebullición es sencilla y se desarrolla sin alteraciones, la separación de las sustancias de bajo punto de ebullición plantea dificultades técnicas de procedimiento que dan lugar a una interrupción del ciclo continuo del procedimiento en las instalaciones de producción, y aparte de esto originan gastos adicionales por los frecuentes trabajos de limpieza en la zona de destilación de sustancias de bajo punto de ebullición. Además, la separación de estas últimas está unida a pérdidas en dicloroetano.

Se ha comprobado ahora sorprendentemente que las sustancias de bajo punto de ebullición, las cuales se componen de una mezcla de distintos hidrocarburos clorados saturados y sin saturar y de benzol, se transforman en presencia de 1,2-dicloroetano en sustancias de alto punto de ebullición si a esta mezcla se la somete a un tratamiento térmico a 450° hasta 650°C, de preferencia 500° hasta 600°C. En este proceso de transformación no se forma ningún nuevo componente de diferente naturaleza de sustancias de bajo o de alto punto de ebullición, en comparación con el procedimiento de craquización de dicloroetano con material de partida puro. Como era de esperar, la velocidad de transformación de las sustancias de bajo punto en las de elevado punto de ebullición es dependiente de la concentración, o sea que a concen-



traciones de sustancia de bajo punto de ebullición como del 5 %
en peso en el dicloroetano introducido, la velocidad de trans-
formación en las sustancias de alto punto de ebullición es ma-
yora que la velocidad de formación de las sustancias de bajo pun-
to de ebullición durante la craquización de dicloroetano al esta-
do de cloruro de vinilo y cloruro de hidrógeno. Las condiciones
son al revés cuando la concentración de sustancia de bajo punto
de ebullición en el dicloroetano introducido es, por ejemplo,
como del 1 % en peso. En este caso lo expuesto da lugar por de
pronto a un enriquecimiento de sustancias de bajo punto de ebu-
llición en la mezcla reaccionante, que sale del horno de cra-
quización, frente al dicloroetano impuro introducido. Por las
condiciones señaladas puede verse que en la cantidad de sustan-
cia de bajo punto de ebullición que contiene la mezcla reaccio-
nante que sale del horno de craquización, se trata de un estado
de equilibrio que se establece, tanto por la velocidad de forma-
ción de las sustancias de bajo punto de ebullición en la craqui-
zación de 1,2-dicloroetano, como por la velocidad de transforma-
ción de las sustancias de bajo punto en las de alto punto de
ebullición. Este estado de equilibrio no se consigue si se mete
1,2-dicloroetano puro en el horno de craquización. Además, el
estado de equilibrio es dependiente de la calefacción del horno
de craquización del dicloroetano.

En las sustancias de bajo punto de ebullición, las
cuales surgen en el curso de la craquización de dicloroetano al



estado de cloruro de vinilo y cloruro de hidrógeno, se trata en esencia de benzol, 2-clorobutadien-(1,3), 1,1-dicloroetileno, 1,1-dicloroetano, cloroformo, metilcloroformo, cloruro de etilo, tetracloruro de carbono, etc. Dado que los puntos de ebullición, por ejemplo, del benzol (80°C) y del 1,2-dicloroetano (83°C) no difieren más que en 3 grados, según los métodos conocidos hasta ahora de separación de sustancias de bajo punto de ebullición del 1,2-dicloroetano, se necesitan columnas de destilación de gran capacidad separadora, y al mismo tiempo, condiciones para un alto reflujo.

La presencia de 2-clorobutadien-(1,3) dificulta el procedimiento de destilación por la formación de polimerizado en un elevado grado. Ya con una concentración en 2-clorobutadien-(1,3) como del 10 % en el producto de cabeza de la columna de destilación, que sirve para la separación de las sustancias de bajo punto de ebullición, la polimerización de 2-clorobutadien-(1,3) impide por varias semanas una marcha continua de la destilación. La columna tiene que pararse en intervalos cortos, y hay que quitar totalmente el polimerizado, sobre todo del tubo de vahos (tubo vaporizador entre la cabeza de la columna y el condensador), del condensador con separador así como de todo el sistema de reflujo.

En la técnica, para la separación de las sustancias de bajo punto de ebullición del dicloroetano no transformado, se emplean de ordinario 2 columnas de destilación, con el fin de obtener en la primera columna, como producto del alambique, un dicloroetano que está prácticamente por completo libre de sustan-



10

5 cías de bajo punto de ebullición, y en la segunda columna una
concentración de los componentes separados como sustancias de ba-
jo punto de ebullición mezclados con 1,2-dicloroetano. En este
método, las alteraciones del servicio por formación de polimeri-
zado se dan de preferencia en la segunda columna y en el correspon-
diente condensador, incluyendo el sistema de reflujo y el conduc-
to de gas de escape. Está comprobado que la velocidad de la for-
mación de polimerizado es dependiente de la concentración de 2-
clorobutadien-(1,3) en el producto de la cabeza de las columnas
10 de destilación. Esto significa que mediante una ligera concen-
tración de las sustancias de bajo punto de ebullición (equiva-
lente a una concentración de mucho menos del 10 % de 2-clorobutadien-
(1,3) en la mezcla de sustancias de bajo punto de ebullición), son
mucho menos frecuentes las alteraciones de servicio por formación
15 de polimerizado en la parte de destilación de sustancias de bajo
punto de ebullición. Sin embargo, este método es antieconómico,
dado que conduce a una disminución en el rendimiento de cloruro
de vinilo a causa de las elevadas pérdidas en dicloroetano.

20 Con una concentración de 2-clorobutadien-(1,3) del 10 %
en peso en la mezcla de sustancias de bajo punto de ebullición,
la cual es expulsada del procedimiento, se tiene la siguiente
composición media en % en peso:



	2-clorobutadien-(1,3)	10
	1,2-dicloroetano	77
	1,1-dicloroetano	7
	Benzol	2,0
5	Otros hidrocarburos clorados	4,0

Las pérdidas en 1,2-dicloroetano que se producen en el desarrollo de las sustancias de bajo punto de ebullición, cuando se trata de esta concentración de 2-clorobutadien-(1,3), reducen el rendimiento de cloruro de vinilo aproximadamente en un 1 %. Con una menor concentración de 2-clorobutadien-(1,3) del orden de 2,5 a 5,0 % en la descarga de sustancias de bajo punto de ebullición, por la que en la parte de destilación de sustancias de bajo punto de ebullición permite una marcha de la destilación sin alteraciones durante varios meses, las pérdidas en dicloroetano que se producen ahí reducen ya el rendimiento de cloruro de vinilo en un 2,1 a 4,5 %.

En particular, el presente invento se refiere a un procedimiento de fabricación de cloruro de vinilo por craquización incompleta de 1,2-dicloroetano a elevada presión y temperaturas entre unos 450° y 650°C, en ausencia de catalizadores, en donde la mezcla gaseosa, compuesta por cloruro de vinilo, cloruro de hidrógeno, 1,2-dicloroetano no transformado así como sustancias de bajo y de alto punto de ebullición, como subproductos, que hierven por debajo y encima respectivamente de unos 83°C (760 Torr), que sale de la zona de craquización es condensada parcialmente en una



primera fase de destilación para eliminar el cloruro de hidrógeno, y seguidamente es conducida a una segunda fase de destilación para separar el cloruro de vinilo, el cual procedimiento está caracterizado porque el producto del pozo de la segunda fase de destilación es conducido directamente a una tercera fase de destilación, las sustancias de alto punto de ebullición se expulsan como producto del pozo de esta tercera fase de destilación, y en la cabeza de la tercera fase se extrae, después del enfriamiento, una mezcla líquida de 1,2-dicloroetano no transformado y sustancias de bajo punto de ebullición, y después de mezclar con 1,2-dicloroetano fresco se vuelve a llevar en el ciclo a la zona de craquización.

En cada pasada, aproximadamente el 55 a 65 % del 1,2-dicloroetano introducido es sometido de preferencia a la craquización en cloruro de vinilo y cloruro de hidrógeno. Esta craquización puede efectuarse convenientemente a presiones entre 8 y 40 ata.

El cloruro de vinilo preparado a base del 1,2-dicloroetano impuro tiene el mismo grado de pureza que en la craquización de 1,2-dicloroetano puro, y es por lo menos del 99,9 %, siendo en ambos casos idéntico el equipo de destilación que se necesita para la separación de cloruro de vinilo del producto craqueado. El empleo de 1,2-dicloroetano impuro en lugar del puro en el proceso de craquización, tampoco tiene por lo regular ninguna repercusión desfavorable en el curso de la craquización, como por



ejemplo una coquificación más rápida del tubo de craquización.

El método sugerido por el invento de fabricación de cloruro de vinilo a partir de 1,2-dicloroetano impuro tiene, frente a los procedimientos ejercidos hasta ahora en la técnica, las ventajas siguientes:

5

1. Supresión de la parte de destilación para separar las sustancias de bajo punto de ebullición del 1,2-dicloroetano no transformado. Esta parte de destilación se compone de una o dos columnas de destilación con todos los aparatos necesarios para la marcha de la destilación.

10

2. Al dejar de funcionar estas columnas no tiene ya lugar ninguna alteración del servicio por formación de polimerizado durante la separación de sustancias de bajo punto de ebullición. Este resultado está unido naturalmente a un aumento del tiempo de servicio de la instalación de cloruro de vinilo, y al mismo tiempo a una reducción de los gastos de reparación, al desaparecer los frecuentes trabajos de limpieza en esta parte de destilación. Aparte de lo expuesto, la parada mencionada permite un ahorro de energía de vapor, corriente y agua refrigerante.

15

20

3. Del proceso no se expulsan más que sustancias de alto punto de ebullición. Su cantidad asciende a unos 0,70 a 0,90 kg de producto libre de dicloroetano por cada 100 kg de cloruro de vinilo producido. En la craquización de 1,2-dicloroetano puro,

—



la suma de sustancias de bajo y de alto punto de ebullición asciende a unos 0,98 hasta 1,3 kg de productos libres de dicloroetano por cada 100 kg de cloruro de vinilo producido. De esta confrontación se desprende que el método sugerido por el invento conduce sorprendentemente incluso a una disminución de la cantidad de sub-
5 productos.

4. Se eliminan las pérdidas en 1,2-dicloroetano inherentes a la separación de sustancias de bajo punto de ebullición del 1,2-dicloroetano no transformado. Esto tiene como consecuencia un aumento en
10 el rendimiento de cloruro de vinilo.

A base de ejemplos y de un esquema de circulación se explica seguidamente el invento por confrontación con procedimientos según el estado actual de la técnica:

EJEMPLO 1

15 Método con separación de sustancias de bajo punto de ebullición en la recuperación del dicloroetano no transformado conforme al estado actual de la técnica.

En el depósito mezclador (1), desde el cual se suministra el 1,2-dicloroetano mediante la bomba (2) al tubo de craquización (3), se introducen dos distintas corrientes de dicloroetano (4; 5).
20 Se trata, por una parte, del 1,2-dicloroetano no transformado en el proceso de craquización que por destilación ha sido liberado de los subproductos de la craquización y que afluye por el conducto (5), y por otra del 1,2-dicloroetano reciente, el cual es suministrado por



el conducto (4) con el fin de sustituir la parte de 1,2-dicloroetano consumida en el proceso de craquización y en el curso del tratamiento posterior. La mezcla en el depósito mezclador (1) se compone en este ejemplo de un 56 % de 1,2-dicloroetano reciente y un 44 % de 1,2-dicloroetano de retorno. Las respectivas corrientes parciales y la consiguiente mezcla en el depósito mezclador, tienen la composición siguiente:

	Punto de ebullición °C	1,2-Dicloroetano reciente	1,2-Dicloroetano de retorno	Depósito mezclador
10				
	1,2 dicloroetano	83	99,99%	99,70% - 99,86%
	Benzol	80	-	0,29% 0,13%
	Cloroformo	61	50 ppm	20 ppm 40 ppm
15	Metilcloroformo	74	20 ppm	20 ppm 20 ppm
	1,1-dicloroetano	56,5	70 ppm	20 ppm 50 ppm
	2-clorobutadien-(1,3)	59	-	20 ppm 10 ppm
	1,1-dicloroetileno	31	-	20 ppm 10 ppm

20 El suministro de dicloroetano al tubo de craquización (3) se hace a 27 ata, y asciende a 9,38 t/h. El dicloroetano introducido tiene una temperatura de unos 40°C. Dicho tubo (3) se encuentra en un horno (6) calentado con aceite combustible o gas. En el recorrido por el tubo de craquización (3) es precalentado primeramente el
25 dicloroetano introducido en forma líquida, luego es evaporado, recalentado y, por último, es craqueado a una temperatura de unos 500°C. La transformación del dicloroetano en la parte de craking del tubo de craquización (3) se mantiene en un 56% regulando de-



10 SEP.

bidamente la calefacción. La temperatura de la mezcla gaseosa que sale del tubo de craquización es de 525°C , a una presión de 17 ata.

5 Con esta presión, la mezcla gaseosa es condensada parcialmente mediante el refrigerador (7) a unos 70°C . La parte de producto que permanece gaseosa y el producto condensado se introducen, con reducción simultánea hasta unas 12 ata, en la columna de cloruro de hidrógeno (8). Como producto de cabeza, en esta fase de destilación (8) se obtiene un cloruro de hidrógeno puro a partir de las corrientes de producto - introducidas en forma líquida o de vapor - del proceso de craquización. Este cloruro de hidrógeno, el cual se obtiene en una cantidad de 1.853 kg/h, es apropiado para otras síntesis debido a su alta pureza.

15 El producto del alambique de la columna (8) contiene el cloruro de vinilo (p.eb. $760 = -13,9^{\circ}\text{C}$) formado en el proceso de craquización, juntamente con el 1,2-dicloroetano no transformado. Esta mezcla, reduciendo simultáneamente la presión hasta unas 5 ata, es introducida en la denominada columna de cloruro de vinilo (9), y el cloruro de vinilo puro ($= 3.172 \text{ kg/h}$) se toma entonces del condensado en la cabeza de la columna (9). El producto del

20 alambique de la columna de cloruro de vinilo (9) contiene el 1,2-dicloroetano no transformado en el tubo de craquización, así como las materias de bajo y de alto punto de ebullición formadas en el curso de esta craquización. La temperatura en la cabeza de la columna (9) se conserva en 33°C , y la temperatura del alambique en 144°C . Con el fin de que este 1,2-dicloroetano pueda ser con-

25



ducido de nuevo al proceso de craquización, bajo reducción simultánea hasta presión atmosférica se lleva el 1,2-dicloroetano de retorno en bruto, que sale del alambique de la columna (9) de cloruro de vinilo, por el conducto (10) hasta la primera columna (11) de productos de bajo punto de ebullición, a los cuales se concentra en el reflujo de esta columna (11). Para evitar la formación de polimerizado en la columna (11), una parte del flujo de retorno se envía a través del conducto (12) a la segunda columna (13) de productos de bajo punto de ebullición, y de este modo se conserva el reflujo de la columna (11) más o menos en la siguiente composición (% en peso):

	1,2 dicloroetano	94,50
	1-clorobutadien-(1,3)	2,20
	1,1-dicloroetano	1,76
15	Benzol	0,55
	Metilcloroformo	0,72
	Cloroformo	0,10
	Diversos	0,17

La cantidad parcial del reflujo, que por el conducto (12) entra en la columna (13) de productos de bajo punto de ebullición, continúa siendo concentrada en ella hasta llegar a un contenido en 2-clorobutadien-(1,3) del 4,5 % en el reflujo de la columna (13) de productos de bajo punto de ebullición. Al objeto de conservar este nivel de 2-clorobutadien-(1,3) en el reflujo de la columna (13) de productos de bajo punto de ebullición, es ne-



cesario expulsar, y destruir finalmente, del reflujo de la columna (13) de productos de bajo punto de ebullición, a través del conducto (14), cada hora 150 kg de salida de productos de bajo punto de ebullición con un contenido en 1,2-dicloroetano como del 89 %. El
5 alambique de la columna (13) contiene 1,2-dicloroetano ligeramente contaminado por productos de bajo punto de ebullición, el cual por el conducto (15) es enviado de vuelta a la parte superior de la columna (11).

El 1,2-dicloroetano que sale del alambique de la columna (11) de productos de bajo punto de ebullición no contiene
10 ahora nada más que productos de alto punto de ebullición, y es introducido a través del conducto (16) en la columna (17) de productos de alto punto de ebullición. Como producto de la cabeza de esta columna (17) se obtiene el 1,2-dicloroetano de retorno
15 puro (análisis, véase arriba), que por el conducto (5) entra en el depósito mezclador (1) en una cantidad de 4,130 kg/h. Del alambique de la columna (17) de productos de alto punto de ebullición se expulsan a la hora 34 kg de productos de salida de alto punto de ebullición (incluyendo 1,2-dicloroetano), y se destruyen. La
20 temperatura en la cabeza de la columna (17) es de 83°C.

Con el método que se describe aquí, en el que se expulsan del procedimiento los productos de bajo punto de ebullición en alta dilución con 1,2-dicloroetano, no se produce durante meses ninguna sensible alteración del servicio por formación de
25 polimerizado en la zona de destilación (11 a 16) de productos de

10 SEP 1952

bajo punto de ebullición. Pero con este método disminuye considerablemente el rendimiento en cloruro de vinilo y cloruro de hidrógeno, a causa de las pérdidas de 1,2-dicloroetano durante la separación de los productos de bajo punto de ebullición.

5 Los rendimientos en cloruro de vinilo y cloruro de hidrógeno, son del orden de un 95,7 %. La cantidad formada de productos de bajo punto de ebullición asciende a 16,5 kg/h (= 0,31 % del consumo de 1,2-dicloroetano), y se expulsa del procedimiento con 133,5 kg/h dicloroetano (=2,6 % del consumo de dicloroetano).

10 La cantidad de residuos y de productos de alto punto de ebullición que se forma en este procedimiento es de 24 kg/h (= 0,46 % del consumo de dicloroetano). Con la evacuación de productos de alto punto de ebullición del procedimiento se produce una pérdida de dicloroetano de 10 kg/h (= 0,19 % del consumo de dicloroetano).

15 EJEMPLO 2

Método con separación de productos de bajo punto de ebullición en la recuperación del dicloroetano no transformado, según el estado actual de la técnica

20 El 1,2-dicloroetano que desde el depósito mezclador (1) entra en el tubo de craquización (3) tiene la composición señalada en el ejemplo 1. A una presión de 35 ata se suministran cada hora 11,6 t de 1,2-dicloroetano al citado tubo (3). La reacción del dicloroetano se mantiene en el tubo de craquización en el 60 %, con lo que la mezcla gaseosa sale del tubo de craquización con 22 ata



y 545°C, y a esta presión es parcialmente condensada en el refrigerador (7). La separación del cloruro de vinilo y del cloruro de hidrógeno formado en el proceso de craquización, así como la elaboración ulterior del dicloroetano no transformado, se llevan a cabo lo mismo que en el ejemplo 1. La variación introducida en el presente ejemplo se refiere únicamente a una mayor concentración de productos de bajo punto de ebullición en el reflujo de la columna (11) de productos de bajo punto de ebullición, así como en el reflujo de la columna (13) de productos de bajo punto de ebullición. Esto da al mismo tiempo por resultado una disminución, de la salida de los productos de bajo punto de ebullición expulsados del reflujo de la mencionada columna (13).

El método de trabajo de las columnas (11) y (13) de productos de bajo punto de ebullición se desarrolla de manera, que el reflujo de la columna (13) tenga la composición siguiente (% en peso):

	1,2-dicloroetano	79,05
	2-clorobutadien-(1,3)	9,10
	1,1-dicloroetano	5,98
20	Benzol	2,50
	Diversos	3,37

Con el fin de mantener esta composición del flujo de retorno, de la instalación hay que expulsar cada hora del reflujo de la columna (13) de productos de bajo punto de ebullición 82,85 kg de producto a través del conducto (14) (= 1,19 % de la transforma-



ción total de dicloroetano). Con semejante concentración se producen frecuentes alteraciones de servicio por formación de polimerizado en la zona de destilación (11 a 16) de productos de bajo punto de ebullición.

5 La cantidad de producto expulsada de la columna (17) de productos de alto punto de ebullición asciende por hora a 42,85 (= 0,62 % de la transformación total de dicloroetano).

10 Las cantidades de cloruro de vinilo ascienden por hora a 4.285 kg (= 97,45 % rendimiento, referido a la transformación total de dicloroetano), y las cantidades de cloruro de hidrógeno a 2.500 kg/h (= 97,45 % referido a la transformación total de dicloroetano). La cantidad total formada de productos de bajo y de alto punto de ebullición es del orden de 40,85 kg/h de producto exento de dicloroetano (= 0,59 % de la transformación total de dicloroetano). En la separación de estos productos secundarios, las pérdidas en dicloroetano son de 84,9 kg/h (= 1,22 % de la transformación).

15

EJEMPLO 3

20 Método con 1,2-dicloroetano impuro y sin separación de productos de bajo punto de ebullición en la recuperación de dicloroetano no transformado, según el invento

En el tubo de craquización (3) se introduce desde el depósito mezclador (1) una calidad de dicloroetano como la que se describe en el ejemplo 1. La cantidad que pasa por el tubo de craquización (3) es de 5,6 t/h con una presión de entrada de 22 ata. En



el citado tubo de craquización se gradúa la transformación de dicloroetano aproximadamente en un 60% mediante la correspondiente calefacción del horno (6). La condensación parcial de la mezcla gaseosa que sale del tubo de craquización tiene lugar a 60°C, a una presión de unas 13 ata, y la separación del cloruro de hidrógeno a través de la cabeza de la columna de destilación (8), a una presión de unas 10 ata. El producto del alambique de la columna (8) se introduce en la columna (9) para la separación del cloruro de vinilo. Esta destilación se lleva a cabo en las mismas condiciones de trabajo que se requieren para la separación de cloruro de vinilo según el ejemplo 1 y 2. El producto que sale del alambique de la columna (9) de cloruro de vinilo, el cual se compone en esencia del dicloroetano no transformado, así como de los productos de bajo y de alto punto de ebullición, los cuales se forman como subproductos de la craquización de 1,2-dicloroetano, se envía, dejando de lado la zona de destilación (10 a 15) de productos de bajo punto de ebullición, directamente por el conducto (18) a la columna (17) de productos de alto punto de ebullición. La separación de estos últimos se hace asimismo en las mismas condiciones que en el ejemplo 1 y 2.

El producto de la cabeza de la columna (17) de productos de alto punto de ebullición se compone del dicloroetano no transformado, que contiene todos los productos de bajo punto de ebullición, los cuales se forman en este procedimiento de craquización.



Después de un período de servicio de la instalación de craquización de varios días, en el depósito mezclador se establece un estado de equilibrio con relación a las impurezas en el 1,2-dicloroetano, existiendo entonces más o menos la siguiente
5 composición (% en peso).

	1,2-dicloroetano	95,80
	Benzol	3,50
	2-clorobutadien-(1,3)	0,10
	Cloroformo	0,05
10	1,1-dicloroetano	0,10
	Metilcloroformo	0,10
	Diversos	0,35

Con semejante producto de partida, de la cantidad de entrada antes mencionada se obtienen a la hora: 2.092 kg de cloruro
15 de vinilo = 98,66% de rendimiento, referido al consumo total de 1,2-dicloroetano, y 1.220 kg HCl = 98,66 %, referido asimismo al consumo total de 1,2-dicloroetano. La cantidad de productos de alto punto de ebullición evacuada del alambique de la columna (17)
de productos de alto punto de ebullición (incluyendo el contenido en
20 dicloroetano), asciende a 24,6 kg/h (= 0,73 % del consumo por hora de dicloroetano). Esta cantidad de productos de alto punto de ebullición contiene todavía 6,1 kg de 1,2-dicloroetano. La cantidad obtenida de productos de alto punto de ebullición, referida a producto exento de dicloroetano, asciende por consiguiente tan



sólo al 0,55 % del consumo total de dicloroetano.

De lo expuesto se desprende que es ventajoso dejar los productos de bajo punto de ebullición en el dicloroetano no transformado, con lo que además de las ventajas ya señaladas, se consigue un aumento del rendimiento en cloruro de vinilo del 95,7 % (ejemplo 1) o bien del 97,45 % (ejemplo 2) sobre 98,66 %.

EJEMPLO 4

Método con dicloroetano impuro y sin separación de los productos de bajo punto de ebullición, en la recuperación de dicloroetano no transformado, según el invento

Al tubo de craquización (3) se suministra por hora 11,50 t de 1,2-dicloroetano impuro a una presión de entrada de 36 ata. La transformación de dicloroetano se mantiene en el tubo de craquización en 56,5%, después de lo cual se condensa parcialmente, a 22 ata, la mezcla gaseosa que sale del horno de craquización. La separación del cloruro de hidrógeno del producto de craquización se efectúa a 13 ata. La elaboración ulterior tiene lugar del mismo modo que el método descrito en el ejemplo 3.

Después de un período de trabajo de 1 a 2 días, en el depósito mezclador (1) se establece la siguiente composición del producto, la cual no varía en el curso de varios meses de trabajo (% en peso):



	1,2-dicloroetano	97,50
	Benzol	2,20
	Metilcloroformo	0,05
	1,1-dicloroetano	0,08
5	2-clorobutadien-(1,3)	0,04
	Cloroformo	0,04
	Diversos	0,09

De la instalación salen a la hora las siguientes cantidades de producto:

- 10 4.050 kg/h cloruro de vinilo = rendimiento 98,7%, referido al consumo de dicloroetano.
2.363 kg/h cloruro de hidrógeno = rendimiento 98,7%, referido al consumo de dicloroetano.

15 La evacuación de productos de alto punto de ebullición (incluido el contenido de dicloroetano) asciende a 39 kg/h = 0,6 % de la cantidad consumida en total de dicloroetano. En la cantidad descargada de productos de alto punto de ebullición, el contenido de dicloroetano es del 25 %.

-----N O T A-----

20 Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Procedimiento de fabricación de cloruro de vinilo a partir de 1,2-dicloroetano impurificado a elevada presión y temperaturas entre unos 450^o y 650^oC en ausencia de catalizadores,



en donde la mezcla gaseosa que sale de la zona de craquización, y que está compuesta por cloruro de vinilo, cloruro de hidrógeno, 1,2-dicloroetano no transformado así como por productos de bajo y de alto punto de ebullición, como subproductos, que hier-
5 ven por debajo y por encima respectivamente de unos 83°C (760 Torr), es condensada parcialmente en una primera fase de destilación para separar por destilación el cloruro de hidrógeno, y seguidamente es conducida a otra fase de destilación para separar por
10 destilación el cloruro de vinilo, caracterizado porque el producto en el pozo de la segunda fase de destilación es suministrado directamente a una tercera fase de destilación, la cual expulsa los productos de alto punto de ebullición como pro-
ductos del pozo de dicha tercera fase de destilación, y en la cabeza de esta tercera fase se extrae, después de la refrigera-
15 ción, una mezcla líquida de 1,2-dicloroetano no transformado y de productos de bajo punto de ebullición, y después de mezclarla con 1,2-dicloroetano reciente se vuelve a conducir, en el ciclo, a la zona de craquización.

2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque en cada pasada, aproximadamente el 55 a 65 %
20 del 1,2-dicloroetano empleado es sometido a la craquización en cloruro de vinilo y cloruro de hidrógeno.

3.- Procedimiento según lo reivindicado en uno de los puntos anteriores, caracterizado porque la craquización se efectúa a
25 presiones entre 8 y 40 ata.

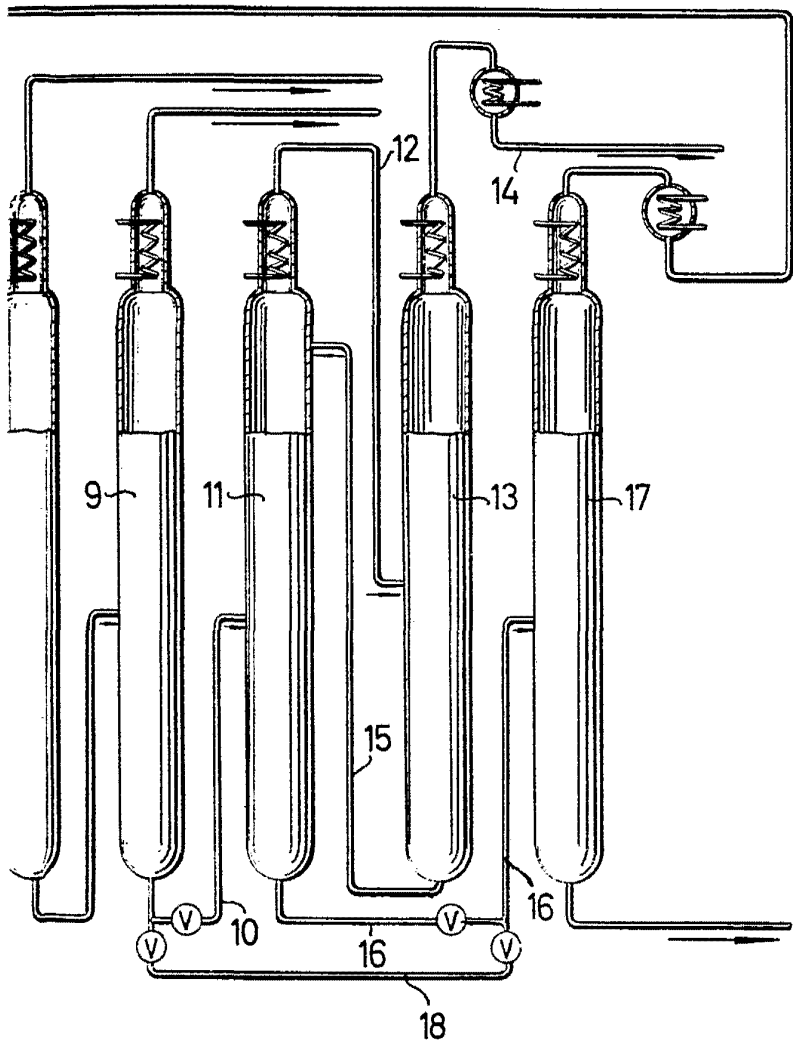


4.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CLORURO DE VINILO
A PARTIR DE 1,2-DICLOROETANO IMPURIFICADO.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de veintitres hojas escritas a máquina por una sola cara y de sus correspondientes dibujos.

Madrid, 10 de Septiembre de 1966

Luis J. J. J.



Patented, 10 September 1906

John S. G.