

337249



24 FEB. 1937

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 FABRICACION DE CLORURO DE VINILO POR
CRAQUIZACION TÉRMICA INCOMPLETA DE 1,2-
DICLOROETANO".

-----ooo000ooo-----

El presente invento se refiere a un procedimiento de fabricación de cloruro de vinilo por craquización térmica incompleta de 1,2-dicloroetano a alta presión y elevadas temperaturas entre unos 450° y 650°C en ausencia de catalizadores.

5

El cloruro de vinilo es uno de los más importantes monómeros para la fabricación de plásticos destinados a las más distintas aplicaciones. Este hecho confirma la importancia que han alcanzado en la técnica los procedimientos de fabricación de cloruro de vinilo. Con el agrandamiento de las plantas de



fabricación y la habilitación de nuevas fuentes más económicas de materias primas para la producción técnica de cloruro de vinilo corren parejas los esfuerzos destinados a rebajar los gastos de fabricación de este monómero.

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

 Con el fin de detener indeseables reacciones secundarias, regulando la temperatura de craquización se deja que el 1,2-dicloroetano reaccione sólo a lo sumo en las 2/3 partes aproximadamente. En la bibliografía apenas se ha descrito la obtención
15 pura del 1,2-dicloroetano que no ha reaccionado (p.e. 83°C) por separación de las impurezas de bajo punto de ebullición, o sea las llamadas "sustancias de fácil ebullición". Únicamente en la mencionada patente británica 938.824 se cita una sola columna
20 rectificadora para la destilación de las sustancias de fácil ebullición a partir del 1,2-dicloroetano que contiene de ordinario impurezas que hierven a más de 83°C, llamadas "sustancias de alto punto de ebullición".

 El 1,2-dicloroetano liberado de las sustancias de fácil
25 cil ebullición era hasta ahora destilado seguidamente para sepa-



rarlo de las sustancias de alto punto de ebullición, y conducido de vuelta al horno de craquizado con una pureza de por ejemplo 99,9 %.

5 Con las sustancias de fácil ebullición que aparecen en la craquización de dicloroetano a cloruro de vinilo y a cloruro de hidrógeno, se trata principalmente de benzol, 2-clorobutadien-(1,3), 1,1-dicloroetileno, 1,1-dicloroetano, cloroformo, metilcloroformo, cloruro de etilo, tetracloruro de carbono y otros más. Como los puntos de ebullición, por ejemplo, de benzol
10 (80°C) y de 1,2-dicloroetano (83°C) difieren sólo en 3 grados uno de otro, por los métodos conocidos hasta ahora para separar las sustancias de fácil ebullición del 1,2-dicloroetano se necesitan columnas de destilación de gran rendimiento de separación y, al mismo tiempo, altas condiciones de reflujo. La presencia
15 de 2-clorobutadien-(1,3) dificulta considerablemente el proceso de destilación por la formación de polimerizados.

En la técnica se emplean corrientemente 2 columnas de destilación para separar las sustancias de fácil ebullición del 1,2-dicloroetano que no ha reaccionado, al objeto de obtener en
20 la primera columna como producto del alambique un 1,2-dicloroetano liberado prácticamente por completo de sustancias de fácil ebullición, y lograr en la segunda columna una concentración de los componentes separados como sustancias de fácil ebullición en mezcla con 1,2-dicloroetano. Con semejante método de trabajo,
25 las alteraciones del servicio por formación de polimerizado se

337249



producen de preferencia en la segunda columna y en el condensador correspondiente, incluyendo el sistema de reflujo y el conducto de gas de escape.

5 Una notable simplificación de los procedimientos esbozados anteriormente se describe en la memoria de la solicitud de patente española 331.102, pues sorprendentemente se comprobó que las sustancias de fácil ebullición se transforman en sustancias de alto punto de ebullición en presencia de 1,2-dicloroetano, cuando se somete esta mezcla a un tratamiento térmico a 450° hasta 650°C, de preferencia 500° hasta 600°C. En comparación con el procedimiento de craquización de dicloroetano con material de partida puro, en este proceso de transformación no se producen nuevos componentes de sustancias de bajo o de alto punto de ebullición de distinta naturaleza.

10 La memoria de la solicitud de patente española 331.102 se refiere en particular a un procedimiento de fabricación de cloruro de vinilo por craquización térmica incompleta de 1,2-dicloroetano a alta presión y elevadas temperaturas entre unos 450° y 650°C en ausencia de catalizadores, en donde la mezcla gaseosa que sale de la zona de craquización y que se compone de cloruro de vinilo, cloruro de hidrógeno, 1,2-dicloroetano sin reaccionar así como de sustancias de bajo y de alto punto de ebullición, como productos secundarios, que hierven por debajo y por encima respectivamente de unos 83°C (760 Torr), es conducida parcialmente condensada a una primera etapa de destilación para destilar

15

20

25



24

el cloruro de hidrógeno, y acto seguido a una segunda etapa de destilación para destilar el cloruro de vinilo, el cual está caracterizado porque el producto lodoso de la segunda etapa de destilación es suministrado directamente a una tercera etapa de destilación, las sustancias de alto punto de ebullición se expulsan como producto lodoso de la tercera etapa de destilación, por la cabeza de la tercera etapa se descarga, después del enfriamiento, una mezcla líquida de 1,2-dicloroetano sin reaccionar y de sustancias de fácil ebullición, y después de la mixti6n con 1,2-dicloroetano reciente se la conduce de vuelta al circuito en la zona de craquizaci6n.

Los procedimientos descritos o puestos en pr6ctica hasta ahora para la craquizaci6n de 1,2-dicloroetano se explicaran primeramente con m6s detalle a base de un esquema de flujos, con el fin de ilustrar el invento que se describir6 a continuaci6n:

En un recipiente mezclador 1, desde el que se suministra el 1,2-dicloroetano a trav6s de la bomba 2 al tubo de craquizaci6n 3, se introducen 2 distintas corrientes de dicloroetano 4:5. Se trata ah6 por una parte del 1,2-dicloroetano que no ha reaccionado en el proceso de craquizaci6n, el cual por destilaci6n ha sido liberado de los productos secundarios de la craquizaci6n y entra por el conducto 5 y, por otra, de 1,2-dicloroetano reciente que es suministrado por el conducto 4 para sustituir la parte de 1,2-dicloroetano consumida en el proceso de craquizaci6n y



durante el tratamiento posterior. Por ejemplo, la mezcla en el recipiente mezclador 1 se compone del 56 % de 1,2-dicloroetano reciente y del 44 % de 1,2-dicloroetano de retorno.

5 La alimentación de dicloroetano en el tubo de craquización 3 se hace, por ejemplo, a 27 ata y asciende, por ejemplo, a 9,38 t/h. La temperatura del dicloroetano introducido es de unos 40°C. El tubo de craquización 3 se encuentra en un horno 6 calentado con aceite combustible o gas. En su recorrido por el tubo 3, el dicloroetano introducido en estado líquido es primero
10 precalentado, luego evaporado, recalentado y, por último, craquizado a una temperatura de unos 500°C. La reacción del dicloroetano en la parte de crackeado del tubo 3 se mantiene aproximadamente en un 56 % (de ordinario 55 a 65 %) mediante la correspondiente regulación de la calefacción. La temperatura de la
15 mezcla gaseosa que sale del tubo de craquización es de 525°C, a una presión de 17 ata.

A esta presión la mezcla gaseosa es condensada parcialmente por el refrigerador 7 a unos 70°C. La parte de producto que queda en estado gaseoso y el condensado son introducidos, con
20 expansión simultánea a unas 12 ata, en la columna 8 de cloruro de hidrógeno, cuya parte para afino está dibujada en 19. El depósito de la columna 8 puede ser calentado por un vaporizador de circulación 20. El líquido de este depósito circula entonces en circuito cerrado por un sistema de delgados tubos tendidos
25 paralelamente entre sí, los cuales se encuentran todos ellos en



una camisa de calefacción. Esta camisa es calentada con vapor a alta presión, por ejemplo de 11 ata, y una vez que el vapor ha cedido la cantidad de calor necesaria vuelve a salir, por ejemplo con 2 ata, de la citada camisa. Como producto de cabeza se obtiene en esta etapa de destilación 8 un cloruro de hidrógeno puro de las corrientes del producto introducido en estado líquido y en forma de vapor en el proceso de craquización. Este cloruro de hidrógeno que se obtiene en una cantidad de 1853 kg/h, está indicado por su gran pureza para otras síntesis.

10 El producto del alambique de la columna 8 contiene el cloruro de vinilo (p.e. $\gamma_{60} = -13,9^{\circ}\text{C}$) formado en el proceso de craquización, juntamente con el 1,2-dicloroetano que no ha reaccionado. Esta mezcla, bajo expansión simultánea hasta unas 5 ata, es introducida en la denominada columna de cloruro de vinilo 9, 15 tomándose el cloruro de vinilo puro ($= 3172 \text{ kg/h}$) del condensado de cabeza de la columna 9. El producto del alambique de la columna de cloruro de vinilo 9 contiene el 1,2-dicloroetano que no ha reaccionado en el tubo de craquización, así como las sustancias de bajo y de alto punto de ebullición que se han formado 20 en este procedimiento de craquización. La temperatura de la cabeza de la columna 9 se conserva en 33°C y, la temperatura del alambique, en 144°C . Al objeto de poder llevar otra vez este 1,2-dicloroetano al proceso de craquización, el 1,2-dicloroetano de retorno en bruto que fluye del alambique de la columna de cloruro de vinilo 9 es conducido, bajo expansión simultánea a presión 25



atmosférica, por el conducto 10 a la primera columna 11 de sustancias de fácil ebullición, y estas sustancias son concentradas en el reflujo de dicha columna 11. Para disminuir la formación de polimerizado en la columna 11 se lleva una parte de este reflujo por el conducto 12 a la segunda columna 13 de sustancias de fácil ebullición, manteniendo así el reflujo de la columna 11 aproximadamente en la siguiente composición (% en peso);

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

15 La cantidad parcial del reflujo, que a través del conducto 12 entra en la columna 13 de sustancia de fácil ebullición, sigue siendo ahí concentrada hasta alcanzar un contenido en 2-clorobutadien-(1,3) del 4,5 % en el reflujo de la columna 13 de sustancia de fácil ebullición. Al objeto de mantener este nivel de 2-clorobutadien-(1,3) en el reflujo de la citada columna 13 es necesario expulsar por el conducto 14 del reflujo de la columna 13 de sustancia de fácil ebullición 150 kg a la hora de sustancias de salida de fácil ebullición con un contenido aproximadamente del 89 % de 1,2-dicloroetano, y destruirlos finalmente. El alambique de la columna 13 contiene 1,2-dicloroetano débilmente im-

20

25



purificado por sustancias de fácil ebullición, el cual es devuelto otra vez por el conducto 15 a la parte superior de la columna 11.

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

15 Con este método descrito anteriormente, en el que las sustancias de alto punto de ebullición son expulsadas del proceso en alta dilución con 1,2-dicloroetano, no se produce durante unos meses ninguna clase de grandes anomalías de servicio por formación de polimerizado en la zona de destilación 11 a 16 de
20 sustancias de fácil ebullición. Pero por este procedimiento disminuye considerablemente el rendimiento en cloruro de vinilo y en cloruro de hidrógeno debido a las pérdidas de 1,2-dicloroetano durante la separación de sustancias de fácil ebullición.

25 El procedimiento de la memoria de la solicitud de patente española 331.102 se diferencia del mencionado procedimiento



principalmente por el hecho de que el producto que fluye del alambique de la columna 9 de cloruro de vinilo, el cual está compuesto en esencia por el dicloroetano que no ha reaccionado así como por las sustancias de bajo y de alto punto de ebullición que se forman como productos secundarios de la craquización de 1,2-dicloroetano, es conducido, evitando la zona 10 a 15 de destilación de sustancias de fácil ebullición, directamente por el conducto 18 a la columna 17 de sustancias de alto punto de ebullición.

El producto de cabeza de la columna 17 de sustancias de alto punto de ebullición está compuesto por el dicloroetano que no ha reaccionado, que a su vez contiene todas las sustancias de fácil ebullición que se forman con este procedimiento de craquización, y por el conducto 5 es conducido de vuelta al recipiente mezclador 1.

Antes de entrar en pormenores referentes al invento hay que señalar todavía lo siguiente:

La separación del cloruro de hidrógeno de la mezcla de materias del proceso de craquización se lleva a cabo por destilación. Dado que a presión normal, el cloruro de hidrógeno tiene un punto de ebullición de -85°C , este proceso de separación se efectúa en una destilación a presión con el fin de aumentar el punto de ebullición del cloruro de hidrógeno y ahorrar así energía frigorífica. Como quiera que la craquización de dicloroetano a cloruro de vinilo y cloruro de hidrógeno se lleva a cabo también a una presión preferentemente de 8 a 40 ata - con esto resulta para el



24 FEB. 1961

recinto de craquización un rendimiento muy alto de unos 30 kg de
dicloroetano por hora y litro de espacio de reacción -, la desti-
lación a presión con miras a separar cloruro de hidrógeno de la
mezcla cloruro de vinilo/dicloroetano puede hacerse sin antepo-
5 ner una etapa de compresión, siempre que la destilación del clo-
ruro de hidrógeno se realice a una presión que sea igual o menor
que la presión en el recinto de craquización.

Según las experiencias técnicas reunidas, en la desti-
lación de cloruro de hidrógeno no se puede pasar de una presión
10 de unas 12 a 13 ata. A presiones más elevadas surgen dificultades
técnicas, que principalmente se ponen de manifiesto por una rápi-
da carbonización del vaporizador (por ejemplo el vaporizador de
circulación 20) perteneciente a la columna de cloruro de hidró-
geno y también de la parte de afino 19.

15 El presente invento tiene por objeto una medida por la
que, entre otras, sería posible una separación de cloruro de hidró-
geno, en caso dado también a mayores presiones de destilación, sin
que se produzcan los inconvenientes antes apuntados, los cuales
interrumpen la marcha continua de la producción.

20 Se ha descubierto que los fenómenos de carbonización
durante el tratamiento posterior de la mezcla de sustancias for-
mada en el proceso de craquización en la región de la columna de
cloruro de hidrógeno - sobre todo del vaporizador 20 correspon-
diente - son dependientes de la temperatura de ebullición del pro-
25 ducto del alambique de esta columna, por lo que en caso de produ-



5 cirse un aumento de presión, la temperatura de ebullición que va
subiendo correspondientemente del producto del alambique da lugar
a que aparezcan mayores fenómenos de descomposición. El produc-
to del alambique consiste sustancialmente en una mezcla de clo-
ruro de vinilo y del dicloroetano que no ha reaccionado en el
proceso de craquización. Dado que el cloruro de vinilo es muy
propenso a reacciones sucesivas debido a su carácter no saturado,
fue sorprendente que se consiguiese disminuir considerablemente
la carbonización mediante el aumento de la parte de cloruro de
10 vinilo en el producto del alambique de la columna de cloruro de
hidrógeno. Este resultado es tanto más sorprendente si se tiene
en cuenta que con otros métodos conocidos en la técnica de los
procedimientos para la evaporación cuidadosa no se consiguieron
resultados favorables comparables. Por ejemplo se ha calentado
15 la columna con la superficie de vaporización 20 el doble mayor,
de acuerdo con una menor diferencia de temperatura entre el va-
por de calefacción y el producto. Estos ensayos, a una presión
de destilación de 17 ata, no dieron por resultado más que un alar-
gamiento del tiempo de marcha del vaporizador, es decir del tiem-
20 po de funcionamiento asequible hasta la limpieza del vaporizador
20, de 11 días hasta 14 días.

El aumento de la parte de cloruro de vinilo en el pro-
ducto de entrada o del alambique de la columna de cloruro de hi-
drógeno se lleva a cabo, según la idea del invento, mediante un
25 circuito de cloruro de vinilo entre la columna de cloruro de hidróge-



no y la de cloruro de vinilo. La cantidad del circuito de cloruro de vinilo puede ser tanto menor, cuanto mayor sea la transformación de dicloroetano en el proceso de craquización. Con una transformación de dicloroetano, por ejemplo, del 58 %, referido a la cantidad de dicloroetano introducido en el proceso de craquización, se consigue por ejemplo mediante una cantidad del circuito de cloruro de vinilo de un 22 % de la producción de este cloruro (rendimiento en cloruro de vinilo calculado sobre la transformación de dicloroetano = 98 a 99 %), un alargamiento como del 150 % del tiempo de marcha del vaporizador 20 perteneciente a la columna de cloruro de hidrógeno. Este resultado conduce también, naturalmente, a una carbonización considerablemente menor en la parte de afino 19 de la columna de cloruro de hidrógeno.

Con una carga de dicloroetano de 11,6 t por hora, de las que se transforman un 57 a 60 %, resultan las siguientes relaciones entre la cantidad del circuito de cloruro de vinilo, la presión de régimen en la columna 8 de cloruro de hidrógeno y el tiempo de marcha del vaporizador 20:

Cantidad del circuito de cloruro de vinilo.	Presión de régimen columna HCl (ata)	Tiempo de marcha del vaporizador (días)
ninguna	12,5	32
Ninguna	15,0	15
ninguna	17,0	11
0,9 t/h	13,0	75
0,9 t/h	17,0	30
1,8 t/h	17,0	40



A mayor tiempo de marcha del vaporizador es menor, naturalmente, el ensuciamiento de la mezcla de materias suministradas desde el alambique de la columna 8 a la columna 9. Por esta razón se ensucian menos también las partes de afino y los vaporizadores de las columnas 9, 11 y 17.

El circuito de cloruro de vinilo según la idea del invento entre la columna 8 y 9 es naturalmente independiente de que se intercalen las columnas 11 y 13 de sustancias de fácil ebullición, o que se las deje ventajosamente de lado utilizando el conducto 18. El circuito de cloruro de vinilo puede ahora quedar establecido según la idea del invento de manera, que el cloruro de vinilo destilado de la cabeza de la columna 9 sea completamente condensado en el refrigerador 21 y recogido en el recipiente separador 22. Este recipiente 22 tiene un conducto de purga 23. Por medio de la bomba 24 se extrae continuamente cloruro de vinilo del citado recipiente 22, y una parte del mismo se envía por el conducto 25, como materia de reflujo, de nuevo a la cabeza de la columna 9. Otra parte del mismo puede tomarse a través del conducto 26 como producto puro. La porción del circuito se deriva no obstante del conducto 26 y por intermedio del conducto 27 se envía al conducto de alimentación de la columna 8. En el conducto 27 se ha intercalado una bomba 28, puesto que la columna 8 funciona corrientemente a más alta presión que columna 9.

Merced a este circuito de cloruro de vinilo entre la columna de cloruro de hidrógeno 8 y la columna de cloruro de vinilo



9 ha llegado a ser posible por primera vez realizar la separación de cloruro de hidrógeno del producto de la craquización de dicloroetano incluso a presiones de destilación hasta unas 21 ata. Las ventajas de este método consisten en que la temperatura de ebullición para el cloruro de hidrógeno queda situada en una región más alta y, por consiguiente, más económica.

5

Presión de destilación:	11 ata	13 ata	15 ata	17 ata	19 ata
p.e. del cloruro de hidrógeno:	-30°C	-25°C	-20°C	-16°C	-12°C

10

Prescindiendo de que los gastos de explotación para la producción de frío a un nivel más alto de temperatura son menores que a un nivel de temperatura más bajo, aumentando la presión de destilación en la columna de cloruro de hidrógeno pueden utilizarse compresores frigoríficos monoescalonados con gastos de inversión más reducidos. Por otra parte, con el aumento de presión para esta etapa de destilación se puede lograr una columna de dimensiones más pequeñas.

15

En particular se refiere el invento, por lo tanto, a un procedimiento de fabricación de cloruro de vinilo por craquización térmica incompleta de 1,2-dicloroetano a elevada presión preferentemente de 8 a 40 ata y temperaturas entre unos 450° y 650°C 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 sin reaccionar así como por

20

25

337249

24



sustancias de bajo y de alto punto de ebullición, como productos secundarios, que hierven respectivamente por debajo y por encima de unos 83°C (760 Torr), es condensada parcialmente y conducida en este estado a una primera etapa de destilación para separar el

5 cloruro de hidrógeno y, seguidamente, a una segunda etapa de destilación para separar el cloruro de vinilo, después de lo cual se suministra el producto lodoso de la segunda etapa de destilación, bien directamente a una última etapa de destilación, se expulsan las sustancias de alto punto de ebullición como depósito y des-

10 pués del enfriamiento se extrae por la cabeza una mezcla líquida consistente en 1,2-dicloroetano sin reaccionar y sustancias de fácil ebullición, y después de su mezcla con 1,2-dicloroetano reciente se vuelve a llevar a la zona de craquización en el circuito, o bien después de eliminar las sustancias de fácil

15 ebullición por destilación se suministra como de costumbre la mezcla restante de sustancias de alto punto de ebullición y de 1,2-dicloroetano sin reaccionar a la última etapa de destilación, se expulsan como depósito las sustancias de alto punto de ebullición, después del enfriamiento se extrae de la cabeza el 1,2-

20 dicloroetano líquido, sin reaccionar, y después de su mezcla con 1,2-dicloroetano reciente se vuelve a llevar a la zona de craquización en el circuito, el cual procedimiento está caracterizado porque se deriva una parte del cloruro de vinilo fluidificado y extraído por la cabeza de la segunda etapa de destilación, y se

25 le bombea de vuelta aproximadamente en la mitad de la primera



etapa de destilación prevista para destilar el cloruro de hidrógeno.

La parte derivada y bombeada al circuito de la producción de cloruro de vinilo puede ascender al 5 a 50 %, de preferencia al 10 a 25 % de toda la producción de cloruro de vinilo.

5 Luego, es conveniente hacer marchar la primera etapa de destilación prevista para la separación del cloruro de hidrógeno, a presiones entre 8 y 21, de preferencia entre 15 y 21 ata.

La presión en la zona de craquización debería ser tan alta o mayor que la presión en la primera etapa de destilación.

10

EJEMPLO 1 (procedimiento según el estado actual de la técnica)

En el horno de craquización 6 se cargan a la hora 11,6 t de 1,2-dicloroetano líquido a una presión de 23 ata. El 1,2-dicloroetano circula entonces por el tubo 3 calentado desde afuera, dentro del cual, después del precalentamiento y de la evaporación, es recalentado y crackeado. La cantidad de calor necesaria para el proceso de craquización es regulada de manera que el 58 % de dicloroetano cargado sea crackeado a cloruro de vinilo y a cloruro de hidrógeno. Este gas crackeado sale del horno 6 con una presión de 21 ata y va a parar al refrigerador 7 en el que se lleva a cabo una fluidificación parcial; todo el producto craqueado que existe parte en estado líquido y parte en estado gaseoso es conducido a la columna 8 para separar por destilación el cloruro de hidrógeno. Esta destilación se produce a una presión de 12,5 ata, existiendo así una temperatura del alambique de 100°C.

15

20



En el transcurso de pocos días empieza a subir la presión por el lado del vapor de calefacción del vaporizador 20. Esta subida de presión es una medida del creciente grado de suciedad por el lado del producto, es decir dentro de los tubos del vaporizador 20. La capa en la pared por el interior de los tubos del-
5 vaporizador 20. La capa en la pared por el interior de los tubos del-
gados impide el reglamentario traspaso de calor del vapor de ca-
lefacción de alta presión al líquido circulante. La presión de es-
te vapor no disminuye tal como se ha previsto, y el líquido cir-
culante no se calienta bastante. Mientras que en un vaporizador
10 limpio la presión del vapor de calefacción es por ejemplo de unas
2 ata, ésta sube en el transcurso de 32 días hasta unas 9 ata, en
cuyo caso el rendimiento del vaporizador habrá disminuido en tal
medida, que éste tendrá que ser puesto fuera de servicio para
limpiarlo. De otro modo el cloruro de hidrógeno empieza a pasar a tra-
15 vés del producto del alambique a la columna de cloruro de vinilo
9 intercalada detrás de ésta.

EJEMPLO 2 (Procedimiento según el estado actual de la técnica)

En otro ensayo se aumenta únicamente la presión de ré-
gimen en la columna 8 de 12,5 ata hasta 17,0 ata, conservando por
20 lo demás las mismas condiciones del procedimiento que en el ejem-
plo 1. Por el aumento de presión se observa una subida de la tem-
peratura del alambique de 100° hasta 114°C. El vaporizador 20 lim-
piado antes de empezar el ensayo tiene que ser parado después de
11 días de funcionamiento para volverlo a limpiar.



EJEMPLO 3 (Procedimiento según el invento)

En la ejecución sugerida por el invento del procedimiento se hace la siguiente modificación en comparación con el método que se ha descrito en el ejemplo 1 y 2, conservando invariables las demás condiciones de trabajo:

Una corriente parcial del producto fluidificado de la cabeza de la columna 9 de cloruro de vinilo es derivada por el lado de presión de la bomba de reflujo 24, y a través de los conductos 26 y 27 así como de un cuantímetro y de una regulación de caudal es mezclada con el producto líquido de entrada (=producto crackeado) de la columna de cloruro de hidrógeno. Se trata aquí, por lo tanto, de un circuito de cloruro de vinilo entre la columna 8 de cloruro de hidrógeno y la columna 9 de cloruro de vinilo intercalada detrás de aquélla. Para salvar la diferencia de presión entre la columna de cloruro de vinilo y la columna de cloruro de hidrógeno hay que utilizar en caso dado una bomba intensificadora de presión 28.

La columna 8 de cloruro de hidrógeno funciona con una presión de 13 ata, siendo ahí la cantidad del circuito de cloruro de vinilo de 0,8 t/h (= 19 % de la producción de cloruro de vinilo). Merced a esta medida baja la temperatura del alambique de la columna 8 hasta 92°C. En estas condiciones se pudo alcanzar un tiempo de marcha del vaporizador de 20 a 75 días.



EJEMPLO 4 (Procedimiento según el invento)

Se procede de la misma manera que en ejemplo 3, pero aumentando la presión de destilación en la columna 8 de 13 ata hasta 17 ata. De esta manera, frente al método sin circuito de 5 cloruro de vinilo, se logra una disminución de la temperatura del alambique de la columna 8 desde 114° hasta 102°C. En estas condiciones, el tiempo de marcha del vaporizador 20 es por término medio de 30 días.



NOTA

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

- 1.- Procedimiento de fabricación de cloruro de vinilo por craquización térmica incompleta de 1,2-dicloroetano a alta presión preferentemente de 8 a 40 ata y a temperaturas entre 450° y 650°C en ausencia de catalizadores, en donde la mezcla gaseosa que sale de la zona de craquización, la cual se compone de cloruro de vinilo, cloruro de hidrógeno, 1,2-dicloroetano sin reaccionar así como de sustancias de alto y de bajo punto de ebullición que hierven respectivamente por encima y por debajo de unos 83°C (760 Torr) como productos secundarios, es parcialmente condensada en una primera etapa de destilación para separar el cloruro de hidrógeno y seguidamente es conducida a una segunda etapa de destilación para separar el cloruro de vinilo, después de lo cual el producto lodoso de la segunda etapa de destilación es alimentado directamente en una última etapa de destilación, las sustancias de alto punto de ebullición son expulsadas como depósito, y después del enfriamiento se extrae de la cabeza una mezcla líquida de 1,2-dicloroetano sin reaccionar y de sustancias de fácil ebullición y después de su mezcla con 1,2-dicloroetano reciente se la vuelve a conducir a la zona de craquización en el circuito, o bien en forma ya conocida se la libera por destilación de las sustancias de fácil ebullición, la mezcla restante de
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

337249²⁴



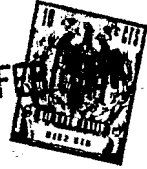
sustancias de alto punto de ebullición y de 1,2-dicloroetano sin reaccionar se suministra a la última etapa de destilación, las sustancias de alto punto de ebullición se expulsan como depósito por la cabeza se extraen, después del enfriamiento, el 1,2-dicloroetano líquido que no ha reaccionado y después de mezclarlo con 5. 1,2-dicloroetano reciente se vuelve a llevar a la zona de craquización en el circuito, caracterizado porque se deriva una parte del cloruro de vinilo fluidificado y extraído de la cabeza de la segunda etapa de destilación y se la vuelve a bombear aproximadamente en la mitad de la primera etapa de destilación prevista para la separación del cloruro de hidrógeno. 10.

2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque la parte derivada y bombeada al circuito, de la producción de cloruro de vinilo asciende al 5 a 50 %, de preferencia al 10 a 25 %, de toda la producción de cloruro de vinilo. 15.

3.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1 ó 2, caracterizado porque la primera etapa de destilación prevista para separar el cloruro de hidrógeno trabaja a presiones entre 8 y 21, de preferencia entre 15 y 21, ata. 20.

4.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 3 caracterizado porque la presión en la zona de craquización es tan alta o mayor que la presión en la primera etapa de destilación.

337249



5.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CLORURO DE VINILO
POR CRAQUIZACION TERMICA INCOMPLETA DE 1,2-DICLOROETANO".

Tal como se describe y reivindica en la presente Me-
moria Descriptiva que consta de veintitres hojas escritas a

5. máquina por una sola cara.

Madrid, 24 FEB. 1967

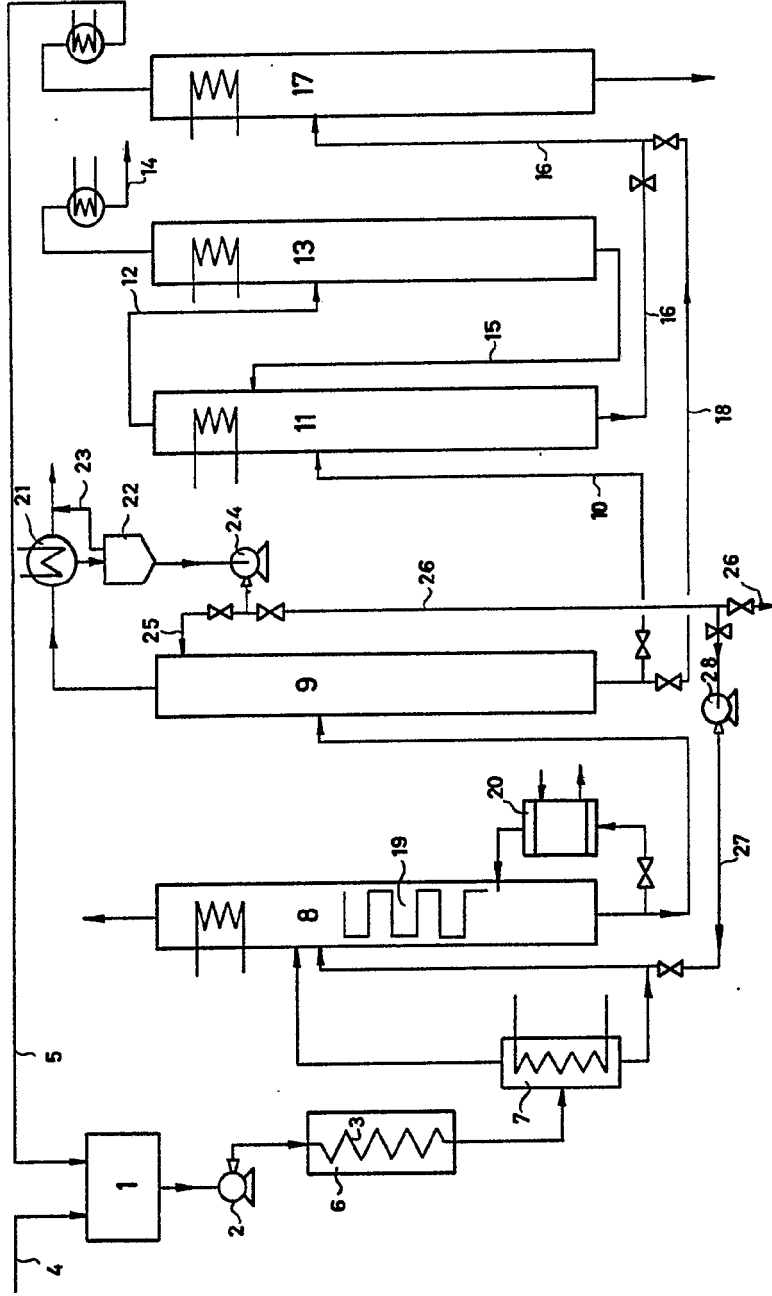
CARLOS FERNANDEZ MANDELAS
P. E.

337249

337249



24 FEB 1967

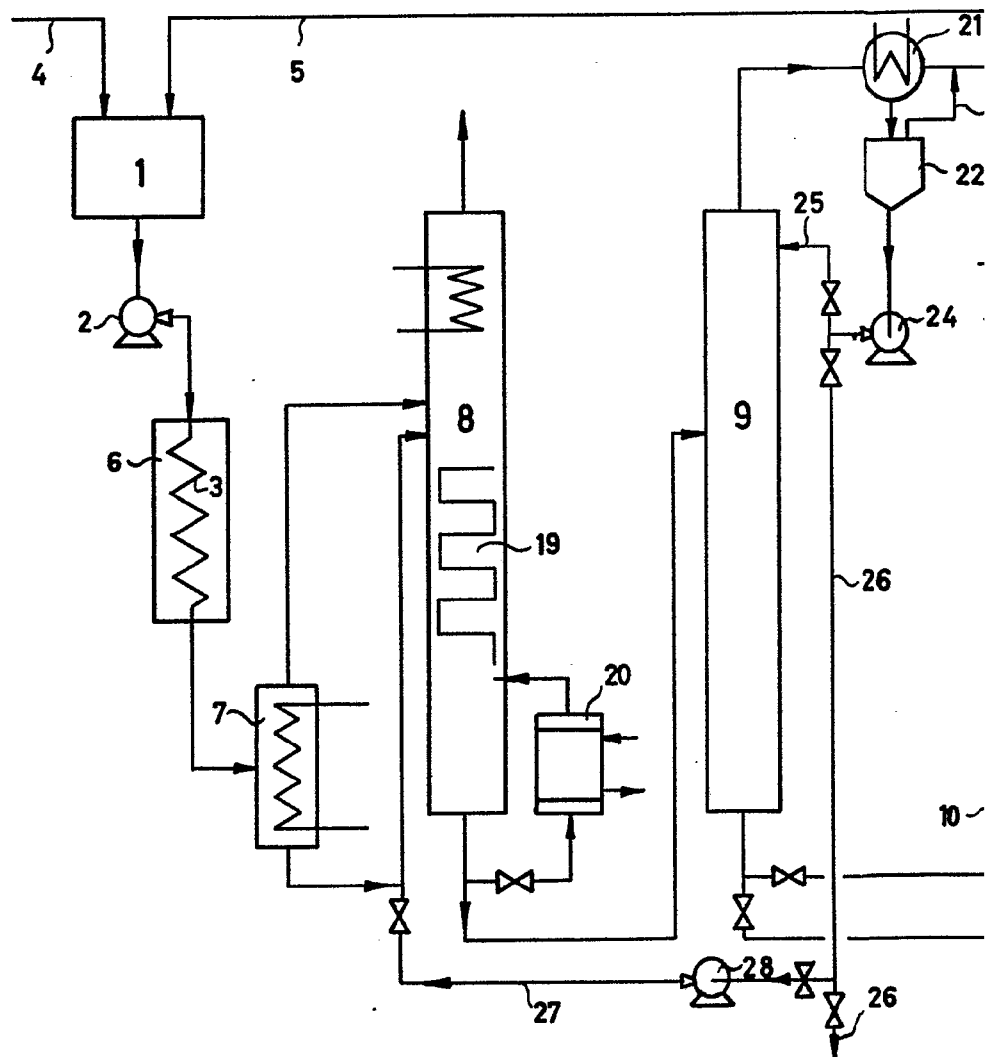


Madrid, 24 Febrero 1967

Escala variable

JUAN DE FERRAS S. A.
S. P.

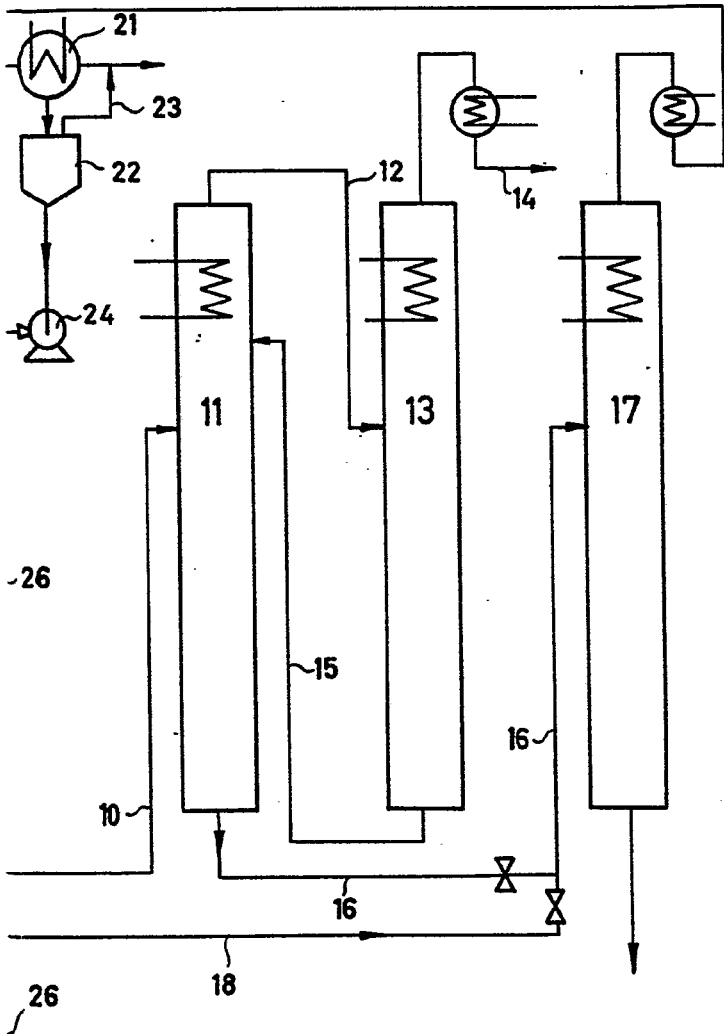
337249



Escala variable

337249

24 FEB 1967



Madrid, 24 Febrero 1967

CARLOS FERNANDEZ MATELAS
P. R.