

P.- 35.012

Caso S.66/17



340730

## Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE.

entidad / ~~de nacionalidad~~ belga

con domicilio en 33 Prince Albert, Ixelles, Bruselas,  
Bélgica.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE MEZCLAS QUE  
CONTIENEN CLORURO DE VINILO Y 1,2-DICLOROETANO"  
(Clase Internacional C07c)



El presente invento concierne a un procedimiento para la fabricación de cloruro de vinilo y 1,2 dicloroetano a partir de mezclas de acetileno y etileno, de cloro y cloruro de hidrógeno.

5 Se sabe que es posible obtener cloruro de vinilo a partir de mezclas de acetileno y de etileno diluidas, transformando sucesivamente el acetileno a cloruro de vinilo y el etileno a 1,2-dicloroetano, sin que sea necesario separar el acetileno y el etileno de los otros constituyentes de la mezcla inicial, tales como hidrógeno, metano y óxidos de carbono.

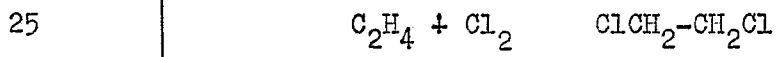
10 De esta manera se realizan sucesivamente 4 operaciones, que son:

1) La hidroclicación selectiva del acetileno contenido en la mezcla, según la reacción:



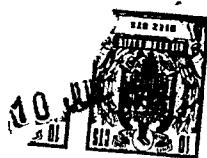
2) La separación del cloruro de vinilo formado en (1) de la mezcla gaseosa que contiene etileno diluido, que no ha reaccionado.

3) La cloración del etileno diluido obtenido en (2), para obtener 1,2-dicloroetano según la reacción:



4) La deshidroclicación térmica del 1,2-dicloroetano obtenido en (2), para formar cloruro de vinilo y cloruro de hidrógeno, el cual es devuelto seguidamente a (1).

**340730**



Los procedimientos que combinan las cuatro operaciones precedentes, tal como el descrito en la patente francesa 1.295.387, constituyen ya un progreso sensible con relación a la técnica anterior en el sentido de que proporcionan cloruro de vinilo con rendimientos industrialmente aceptables, al mismo tiempo que evitan separar acetileno y después etileno de los otros constituyentes de la mezcla de gases que resultan del craqueo de los hidrocarburos. Sin embargo, la explotación industrial de tales procedimientos está acompañada todavía de importantes gastos de instalación, necesarios especialmente por la sucesión de las operaciones de hidroclicación y de cloración, y también por la obligación de separar el cloruro de vinilo formado en (1), antes de introducir los gases no convertidos en la etapa de cloración (3).

Esta etapa suplementaria constituida por la separación del cloruro de vinilo a la salida de la etapa de hidroclicación de los gases de craqueo, que contienen acetileno y etileno, se ha mostrado por otra parte necesaria hasta ahora; en la patente USA 2.858.347 se señala especialmente el interés de separar el cloruro de vinilo después de la etapa de hidroclicación con el fin de evitar que este se polimerice si se encuentra en la mezcla gaseosa residual sometida a la acción ulterior del cloro; igualmente, en los procedimientos conocidos de hidroclicación y cloración sucesivas, se señala la necesidad de separar el cloruro de vinilo antes de pasar a la etapa de cloración, con el fin de evitar la formación secundaria de 1,1,2-tricloroetano.

La solicitante ha descubierto de manera sorprenden-



5 dente que era posible obtener una notable conversión de mezclas que contenían acetileno y etileno en mezclas que contenían cloruro de vinilo y 1,2-dicloroetano, sin que fuese necesario realizar sucesivamente las reacciones de hidroclicación y de cloración, tal como se conocía hasta ahora.

10 Según el invento, el procedimiento de fabricación de mezclas que contienen cloruro de vinilo y 1,2-dicloroetano consiste en hacer reaccionar una mezcla de reacción gaseosa, compuesta por acetileno, cloruro de hidrógeno, etileno y cloro, estando comprendida entre 0,90 y 1,05 la proporción molar de cloro/etileno, en presencia de compuestos gaseosos inertes que actúan como diluyentes, y presentes en la mezcla en una proporción de al menos 15 40% en volumen, a una temperatura comprendida entre 100 y 180°C, en presencia de un catalizador de hidroclicación a base de cloruros metálicos, siendo inferior a 5% en peso el contenido de elemento metálico activo de dicho catalizador.

20 Haciendo variar las condiciones de reacción, dentro de los límites que se acaban de definir, es posible obtener un grado de conversión total de acetileno a cloruro de vinilo y de etileno a 1,2-dicloroetano, netamente superior a 90%.

25 El sistema catalítico puede estar constituido por un soporte conocido tal como sílice, alúmina o carbón activo impregnado por uno o más compuestos de metales tales como, especialmente, mercurio, bismuto, sodio, potasio, plata, bario, estroncio, calcio, magnesio, zinc, 30 cadmio, cobre, aluminio, cromo, antimonio, silicio, vana-



dio, hierro o cerio.

5 Los soportes a base de sílice son particularmente convenientes; para un tipo dado de soporte, especialmente sílice o carbón activo, la cantidad de elementos activos impregnadores ejerce una marcada influencia tanto sobre el rendimiento de cloruro de vinilo como sobre el rendimiento de 1,2-diclorooctano. En el caso del cloruro mercuríco, por ejemplo, se comprueba de manera sorprendente que a la temperatura de 125°C aumentan los rendimientos de cloruro de vinilo y 1,2-diclorooctano, cuando el contenido de mercurio del catalizador disminuye por debajo de 5% en peso; precisamente, se han obtenido buenos resultados con catalizadores que contienen aproximadamente 2% en peso de mercurio bajo forma de  $HgCl_2$ .

10 La temperatura se puede mantener entre 100 y 180 °C, pero para una concentración dada de elemento activo del catalizador, los rendimientos de cloruro de vinilo y de 1,2-diclorooctano se elevan cuando se disminuye la temperatura dentro de este intervalo; no obstante, no existe prácticamente interés en descender por debajo de 100°C, porque ya a 100°C disminuyen los grados de conversión del etileno y del acetileno, tal como lo muestra el ejemplo 5. También, más allá de 180°C, los riesgos de sublimación del cloruro metálico resultan demasiado importantes. Por lo tanto, se prefiere trabajar en las proximidades de 120 a 130°C cuando se emplea especialmente un catalizador que contiene 2% en peso aproximadamente de mercurio.

25 Aunque ya se obtienen buenos rendimientos trabajando a la presión atmosférica, es preferible no obstante



mantener en el reactor una presión superior a la atmosférica, encontrándose con ello aumentados visiblemente los grados de transformación.

5 Los agentes diluyentes pueden acompañar a los hidrocarburos que han de ser tratados; este es el caso especialmente cuando se utilizan las mezclas de acetileno y etileno que provienen del craqueo acetilénico de hidrocarburos tales como etano, propano, butano o también las fracciones de petróleo tales como esencia ligera. 10 Después de la separación habitual del carbono y de los alquitranes, eventualmente del gas carbónico, la mezcla gaseosa resultante puede ser tratada de manera que se eliminen los derivados acetilénicos superiores y los hidrocarburos que contienen mas de 3 átomos de carbono 15 en la molécula; la eliminación de hidrocarburos insaturados superiores se puede efectuar por ejemplo por hidrogenación o cloración previa selectivas; la mezcla gaseosa resultante contiene entonces 20 a 30% de una mezcla de etileno y de acetileno diluido con gases permanentes, 20 especialmente hidrógeno, metano y óxidos de carbono, y es esta mezcla gaseosa la que se utiliza como uno de los materiales de partida del procedimiento según el invento.

Los agentes diluyentes pueden ser introducidos igualmente con el cloro. Resulta de esto que se puede 25 utilizar cloro diluido que provenga de una reacción. Deacon, siempre que se disponga de una mezcla suficientemente rica en acetileno y etileno. De una manera general, se prefiere que los agentes diluyentes estén presentes en la mezcla de reacción gaseosa en una proporción de al 30 menos 40% en volumen. Esta condición se realiza fácilmente.



te cuando se utilizan gases de craqueo que contienen 15 a 30% de una mezcla de etileno y acetileno. Estas concentraciones corresponden respectivamente a 74 y 54% de constituyentes inertes en la mezcla de reacción de partida. Además, es preferible mantener entre 0,90 y 1,05 la proporción entre cloro y etileno, con el fin de limitar las reacciones secundarias aditivas de cloración.

Se puede utilizar convenientemente el cloruro de hidrógeno que proviene de la disociación ulterior del 1,2-dicloroetano completada en lo necesario con una aportación suplementaria de cloruro de hidrógeno subproducto de otras reacciones de deshidrocloraciones o cloraciones sustitutivas orgánicas.

Según el invento, el cloruro de hidrógeno y el cloro son introducidos conjuntamente con los hidrocarburos y los gases diluyentes a la entrada de la zona de reacción.

Las reacciones de hidrocloración y cloración simultáneas se producen de manera selectiva cuando se realiza el procedimiento con un sistema catalítico dispuesto en lecho fijo.

La mezcla de cloruro de vinilo y 1,2-dicloroetano obtenida puede ser utilizada tal como está, eventualmente para ser sometida a una conversión ulterior, pero se presta particularmente bien para la obtención de cloruro de vinilo.

Con el fin de mostrar la eficacia del procedimiento, se darán seguidamente siete ejemplos de realización del invento referentes a ensayos de cloración e hidrocloración simultáneas de mezclas gaseosas diluidas que con-



tienen cloro, cloruro de hidrógeno, acetileno y etileno, que permiten poner en evidencia la influencia de la composición del catalizador, de la temperatura y de la presión.

5

Ejemplos: Se han preparado las cuatro composiciones catalíticas siguientes por impregnación de  $HgCl_2$  a partir de una solución acuosa sobre sílice o carbón activo, y secado a  $120-150^{\circ}C$  durante 72 horas.

10

Catalizador I: Sílice impregnada con aproximadamente 2% en peso de mercurio.

Catalizador II: Sílice impregnada con aproximadamente 3% en peso de mercurio.

15

Catalizador III: Carbón activo impregnado por 5% en peso de mercurio.

Catalizador IV: Carbón activo impregnado por 2% en peso de mercurio.

20

Se ha dispuesto sucesivamente cada una de estas masas catalíticas en un reactor vertical constituido por un tubo de acero de 51 mm de diámetro interior y 1445 mm de longitud, rodeado por una doble envolvente con circulación de aceite regulado termostáticamente. Un conjunto de pares termoelectrónicos colocados en una funda axial de 14 mm de diámetro exterior permite medir la temperatura a diferentes niveles del reactor. Los caudales, así como las proporciones respectivas de los reactivos y los diluyentes inertes, recogidos en la tabla siguiente, corresponden a un tiempo de permanencia próximo a 140 segundos; la cantidad diluyente inerte representa aproximadamente 60% del volumen de la mezcla de reacción. Las condiciones

25

30

340730



ciones de los siete ensayos, así como los resultados deducidos del análisis cromatográfico de los productos salientes, figuran igualmente en esta tabla.

5

El ejemplo 8, efectuado con ayuda de un catalizador que contiene 5% en peso de mercurio, no entra dentro del marco del invento, sino que está dado únicamente a título comparativo.



Tabla

Números de los ensayos	Tipo de catalizador	Temperatura °C	Presión $IC/cm^2$	Detalles de introducción de los componentes de la mezcla gaseosa de reacción (en l/h medidos a $C_{50}$ bajo 760 mm)	Grado de transformación molar de $C_2H_2$ en %	Grado de transformación molar de $C_2H_4$ en %	Rendimiento molar de $C_2H_2$ en relación al $C_2H_4$ en %	Rendimiento de 1,2-dicloroetano en relación al $C_2H_2$ en %	Rendimiento de $C_2H_2$ en relación a la suma de los $C_2$ reacciones, en %
1	I	125	1	$NO_1 = 4,5$ $Cl_2 = 4,5$ mezcla diluida que contiene 12% de $C_2H_2$ y 12% de $C_2H_4$ } 37,5	100	96	94	95	94,5
2	II	125	1	idem	100	87	84	86	85
3	IV	125	1	idem	100	85	86	84	86
4	IV	175	1	$NO_1 = 4$ $Cl_2 = 4$ mezcla diluida que contiene 12% de $C_2H_2$ y 12% de $C_2H_4$ } 32,5	100	85	73	85	79
5	I	100	1	idénticos a los del ensayo 1	83	90			83

340730

340730

10 Pa

POOR QUALITY

Tabla

Números de los ensayos	Tipo de catalizador	Temperatura °C	Presión Kg/cm <sup>2</sup>	Caudales de introducción de los componentes de la mezcla gaseosa de reacción (en l/h medidos a 0°C bajo 760 mm)	Grado de transformación de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> %
1	I	125	1	HCl = 4,5 Cl <sub>2</sub> = 4,5 mezcla diluida que contiene 12% de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> y 12% de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	100
2	II	125	1	idem	100
3	IV	125	1	idem	100
4	IV	175	1	HCl = 4 Cl <sub>2</sub> = 4 mezcla diluida que contiene 12% de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> y 12% de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	100
5	I	100	1	idénticos a los del ensayo 1	83

340730

**POOR  
QUALITY**



Introducción de acetileno a. C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Grado de transformación molar de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> en %	Grado de transformación molar de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> en %	Rendimiento de cloruro de vinilo con relación al C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> empleado, en %	Rendimiento de 1,2-dicloroetano con relación al C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> empleado, en %	Rendimiento de CV+DCE con relación a la suma de los C <sub>2</sub> empleados, en %
la que de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> } 37,5	100	96	94	95	94,5
	100	87	84	86	85
	100	85	88	84	86
la que de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> } 32,8	100	85	73	85	79
los	83	90			83

340730



Tabla (continuación)

Números de los ensayos	Tipo de Catalizador	Temperatura, °C	Presión, kg/cm <sup>2</sup>	Condiciones de introducción de los componentes de la mezcla gaseosa de reacción (en l/h. molar) a 0.5 m bajo 750 mm)	Grado de transformación de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , en %	Grado de transformación molar de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , en %	Rendimiento de cloruro de vinilo con relación al C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> empleado, en %	Rendimiento de 1,2-dicloroetano con relación al C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> empleado, en %	Rendimiento de CVT con relación a la suma de los C <sub>2</sub> empleados, en %
6	I	125	4	FOL = 18 Cl <sub>2</sub> = 18 mezcla diluida que contiene 12% de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> y 12% de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> } 150	99	98	97,5	98	
7	I	125	1	FOL = 4,5 Cl <sub>2</sub> = 4,5 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> = 4,5 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> = 4,5 gases diluidos por 36% de componentes inertes } 33,4	96	94	96	95	
8	III	125	1	FOL = 4,5 Cl <sub>2</sub> = 4,5 mezcla diluida que contiene 12% de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + 12% de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> } 37,5	80	73	65	69	

340730

11/34

340730

POOR QUALITY

Tabla (continuación)

Números de los ensayos	Tipo de Catalizador	Temperatura °C	Presión Kg/cm <sup>2</sup>	Caudales de introducción de los componentes de la mezcla gaseosa de reacción (en l/h medidos a 0°C, bajo 760 mm)	Grado de transformación mol de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , %
6	I	125	4	HCl = 18 Cl <sub>2</sub> = 18 mezcla diluida que contiene 12% de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> y 12% de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	100
7	I	125	1	HCl = 4,5 cloro diluido por 86% de compuestos inertes C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> = 4,5 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> = 4,5	100
8	III	125	1	HCl = 4,5 Cl <sub>2</sub> = 4,5 mezcla diluida que contiene 12% de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + 12% de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	100

340730

**POOR QUALITY**



duc- nen- ga- C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Grado de transformación molar de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , en %	Grado de transformación molar de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , en %	Rendimien- to de cloro- ruro de vi- nilo con re- lación al C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> emplea- do, en %	Rendimien- to de 1,2-diclo- roetano con re- lación al C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> empleado, en %	Rendimien- to de CV+ DCE con re- lación a la suma de los C <sub>2</sub> empleados en %
ue C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> } 150	100	99	98	97,5	98
or os } 33,4	100	96	94	96	95
ue C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> } 37,5	100	80	73	65	69

340730

11 Brs

**POOR  
QUALITY**



Se comprueba que en la mayor parte de los casos se consume totalmente el acetileno, y que incluso trabajando bajo una presión de 1 atmósfera, el rendimiento de cloruro de vinilo mas 1,2-dicloroetano pasa ya del 94% en el caso del ensayo 1. Por otra parte, los ensayos 1,2 y 7 muestran claramente la ventaja de los catalizadores a base de sílice con relación a los catalizadores a base de carbón activo.

También a título de ejemplo se dan dos esquemas de un modo de realización particular del invento que conduce a la obtención final de cloruro de vinilo.

Según la figura 1, el gas diluido que contiene acetileno y etileno es introducido por 1, el cloro es introducido por 2 y el HCl es introducido por 3, con una aportación eventual de HCl por 4; la mezcla penetra en el reactor 5 del cual se retira un producto gaseoso que contiene especialmente cloruro de vinilo, 1,2-dicloroetano y gases inertes que se conducen a la columna 6, en la que se separan los gases inertes por 7 y una fase líquida a base de 1,2-dicloroetano y cloruro de vinilo por 8, por absorción en 1,2-dicloroetano que proviene de 13 por la conducción 14. La mezcla que circula por 8 recibe por el conducto 9 cloruro de vinilo y 1,2-dicloroetano obtenidos en la parte inferior de la columna 17. Por 10, se desorbe cloruro de vinilo que escapa por la conducción 11, y después los productos ligeros por 10 a, que escapan por 11a, mientras que las colas de esta columna 10a son conducidas por la conducción 12, a 13, en donde se retira como cabezas 1,2-dicloroetano, una parte del cual es conducida, por 14, a la columna de absorción 6, y otra parte del cual es

340730



5 conducida por la conducción 15 al horno de pirólisis 16; por la parte inferior de 13 se retiran los productos pesados residuales. A la salida de 16, se separa por 17 cloruro de hidrógeno, devuelto por la conducción 18 a la conducción 3, mientras que el cloruro de vinilo y el 1,2-dicloroetano obtenidos en la parte inferior de 17 son devueltos por el conducto 9 a la desorción del cloruro de vinilo en 10.

10 La figura 2 aneja representa una variante que difiere de la realización de la figura 1 en el hecho de que los productos orgánicos obtenidos en la parte inferior de 6 son conducidos a la columna 17 conjuntamente con los productos de pirólisis del horno 16, con el fin de constituir una alimentación única de la columna de desorción 10 del cloruro de vinilo.

15 Trabajando según el invento, es decir formando directamente una mezcla de cloruro de vinilo y 1,2-dicloroetano, la absorción de los productos de reacción se efectúa con relación a los procedimientos anteriores con una cantidad menor de 1,2-dicloroetano líquido, ya que este último se encuentra presente ya en los productos de reacción, y que al condensarse participa en la absorción del cloruro de vinilo.

20 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia con fecha 20 de Mayo de 1966, bajo el Nº 62.312, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

30 540730

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:

5

1.- Procedimiento para la fabricación de mezclas que contienen cloruro de vinilo y 1,2-dicloroetano, caracterizado porque se hace reaccionar una mezcla de reacción gaseosa compuesta por acetileno, cloruro de hidrógeno, etileno, cloro, estando comprendida entre 0,90 y 1,05 la proporción molar de cloro a etileno, y compuestos gaseosos inertes que actúan como diluyentes, y están presentes en esta mezcla en una proporción de  $a_1$  menos 40% en volumen, a una temperatura comprendida entre 100 y 180°C., en presencia de un catalizador a base de cloruros metálicos de hidroclocación, siendo inferior a 5% en peso el contenido de elementos activos metálicos de dicho catalizador:

10

15

20

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador está constituido por un soporte impregnado de cloruro mercuríco.

3.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la cantidad de mercurio depositado sobre el soporte es próxima a 2% en peso.

25

4.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el so-

6-6-67

340730



porte del catalizador es sílice.

5.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la temperatura se mantiene entre 120 y 130°C.

5

6.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el catalizador está dispuesto en lecho fijo.

10

7.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los compuestos gaseosos inertes que actúan como diluyentes son introducidos en totalidad o en parte con la mezcla de etileno y acetileno.

15

8.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los compuestos inertes gaseosos que actúan como diluyentes son introducidos en totalidad o en parte con el cloro.

20

9.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el cloruro de hidrógeno que proviene de la disociación térmica del 1,2-dicloroetano es empleado para constituir la mezcla gaseosa de reacción.

25

10.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por su aplicación a la fabricación de cloruro de vinilo de acuerdo con las figuras 1 y 2 anejas.

30

11.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por su aplicación a la revalorización de las mezclas de acetileno y etileno diluídas obtenidos por craqueo de los hidrocarbu-

6-6-67

340730



ros.

12.- Procedimiento para la fabricación de mezclas que contienen cloruro de vinilo y 1,2-dicloroetano,

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid  
10 JUN. 1967  
P.A.

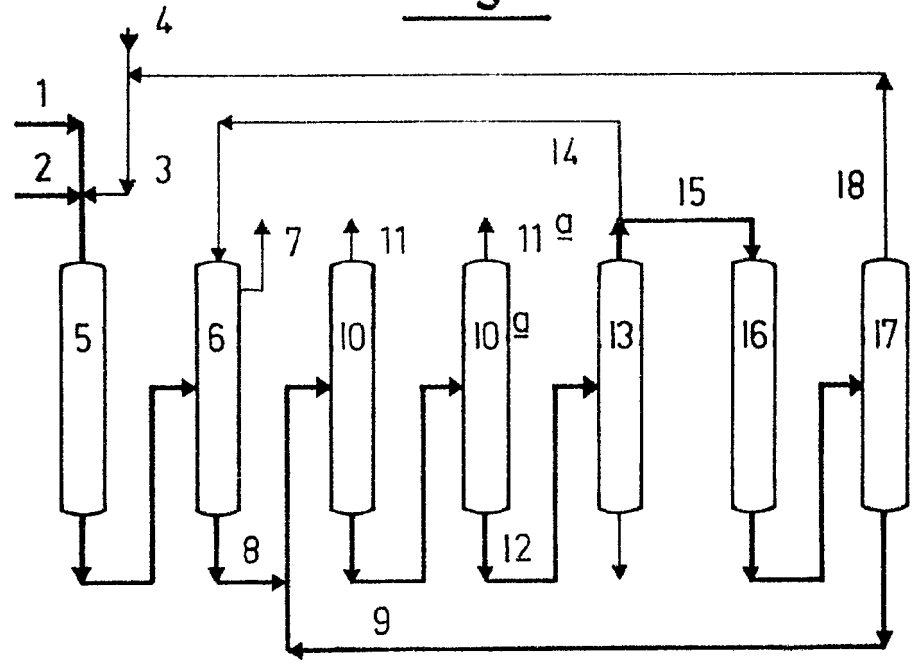
Alberio de los Angeles  
Per. Patentes

340730

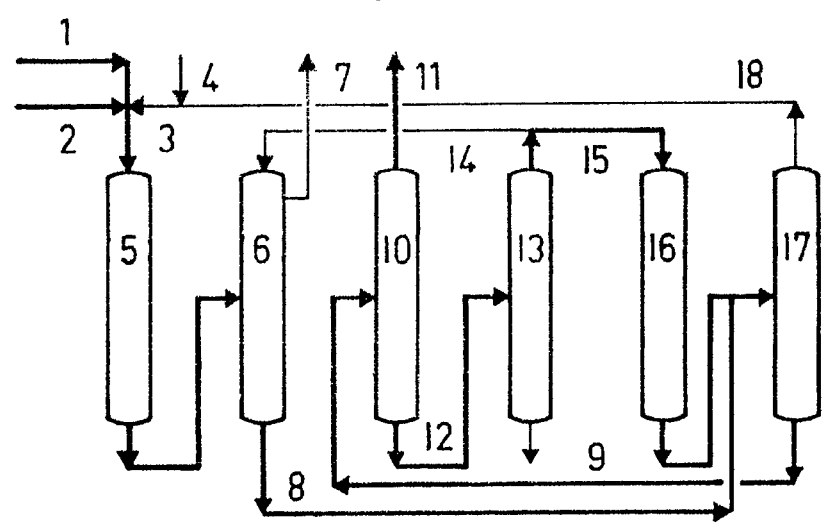


# 340730

## Fig. 1



## Fig. 2



*Ar 4*