

344953

PATENTE DE INVENCION

=====
ICI 66/3 - Case MD. 19.611.

344953



Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento para la obtención de
cloruro de vinilo"

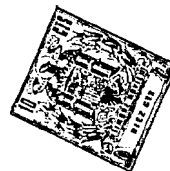
Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad
inglesa, residente en: Imperial Chemical House,
Millbank, Londres, S. W. 1., Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a un procedimiento
para la oxiclорación de etileno, con objeto de obte-
ner cloruro de vinilo.

Es bien sabido que el etileno puede oxiclo-
5. rarse con cloruro de hidrógeno y/o cloro y una fuente

- 2 -
344953



- de oxígeno a elevada temperatura, en presencia de un catalizador Deacon soportado o depositado, que contenga un compuesto de cobre, por ejemplo, cloruro de cobre, para proporcionar cantidades de 1:2-dicloroetano correspondientes al 90 % o más de etileno reaccionado. En este procedimiento, al utilizar una capa o lecho de catalizador, fluidificado, se emplean temperaturas del orden de los 250 a 300°C, aunque pueden hallarse temperaturas de hasta 350°C a causa de los puntos calientes, cuando se emplea una capa estática de catalizador. El catalizador de cloruro cúprico, se utiliza a menudo en asociación con un cloruro de metal alcalino y/o un compuesto de un metal polivalente distinto del cobre. El 1:2-dicloroetano producido, puede pirrolizarse para obtener cloruro de vinilo. Este procedimiento es útil, pero tiene el inconveniente de precisarse dos etapas separadas.
- 5.
- 10.
- 15.

- La oxiclорación catalizada de etileno para obtener cloruro de vinilo, puede realizarse también con una etapa única, a temperaturas superiores, del orden de 400 a 600°C. Sin embargo, al aplicar procedimientos de acuerdo con la ecuación $C_2H_4 + HCl + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow C_2H_3Cl + H_2O$ la proporción de cloruro de vinilo asciende como máximo a 55-60% y va asociada con cifras elevadas de combustión (o sea tostación de etileno al estado de óxidos de carbono).
- 20.
- 25.

- Se ha comprobado, con sorpresa, que la oxiclорación catalizada de etileno, puede llevarse a cabo en una etapa única, a elevadas temperaturas, para obtener un rendimiento mejorado de cloruro de vinilo, si se introduce 1:2-dicloroetano en la zona de reacción.
- 30.

344953

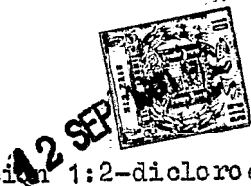
12 SEP 1961

- De acuerdo con este invento, por tanto, se proporciona un procedimiento para la fabricación de cloruro de vinilo, que comprende el hacer reaccionar etileno, cloruro de hidrógeno y/o cloro y una fuente de oxígeno elemental,
5. e introduciendo 1:2-dicloroetano en una zona de reacción que contenga un catalizador de oxiclорación, a una temperatura del orden de 350 a 600°C.

- El catalizador empleado en este procedimiento puede ser el catalizador Deacon convencional que comprende un
10. compuesto de cobre, por ejemplo cloruro cúprico, adecuadamente en asociación con un cloruro de metal alcalino, especialmente cloruro potásico, soportado o depositado sobre un soporte. El compuesto de cobre activo del catalizador Deacon, puede estar también presente en asociaciones con
15. compuestos de otros metales polivalentes, por ejemplo, un compuesto de hierro ó un compuesto de tierras raras. El rendimiento total de cloruro de vinilo cuando se emplea cualquier soporte para el catalizador, es superior al conseguido en las mismas condiciones de reacción, con el mismo catalizador soportado pero sin introducción de 1:2-dicloroetano en la zona de oxiclорación. Se prefiere por
20. tanto un catalizador soportado sobre un soporte de baja área superficial, por ejemplo entre 0,5 y 60 m²/g. Así, los soportes ó sostén de alúmina y sílice de superficies reducida, proporcionan buenos resultados en este procedimiento, y las tierras de diatomeas tostadas, también de
25. baja área, dan también resultados especialmente útiles.

- En la reacción del procedimiento citado, se emplean temperaturas del orden de 350 a 600°C. A temperaturas de reacción inferiores, por ejemplo de 200 a 300°C, si
- 30.

344953



se introduce en la zona de oxicloracion 1:2-dicloroetano, actúa solamente como diluyente. Con preferencia se utilizan temperaturas del orden de 400 a 500°C.

5. El procedimiento puede aplicarse utilizando un catalizador de lecho ó capa fijo o usando un lecho o capa de catalizador fluidificado. El reactor de lecho o capa fijo, se hace funcionar útilmente en condiciones adiabáticas. En este caso, los gases entrantes de alimentación pueden empezar a reaccionar a bajas temperaturas, pero alcanzarán rápidamente las temperaturas de reacción del orden de 350 a 500°C. El proceso adiabático puede llevarse a cabo en un reactor único ó en varios. Así, el etileno, el cloruro de hidrógeno, el 1:2-dicloroetano y parte del oxígeno (necesario para la reacción con el cloruro de hidrógeno y el etileno para obtener cloruro de vinilo),
10. pueden introducirse en un primer reactor en el que se consigan temperaturas de reacción de 350 a 500°C. Los gases de salida se enfrían a continuación y, con el resto del oxígeno introducido, se dirigen a un segundo reactor en el que se consigan también las citadas temperaturas de reacción.
15. 20.

25. La fuente de oxígeno, en el procedimiento de este invento, puede proporcionarla en forma de aire, pero es posible obtener resultados muy buenos, utilizando oxígeno verdadero.

30. La relación molar entre cloruro de hidrógeno (o cloro) y etileno, puede variar entre amplios límites. Por ejemplo, es posible obtener resultados útiles, utilizando una relación molar de cloruro de hidrógeno (o cloro) a etileno, del orden de 1:4 a 4:1. Una deficiencia de



344953

- de oxígeno con respecto al cloruro de hidrógeno (o cloro) y con respecto al etileno, es la preferentemente empleada. Sobre la base de la ecuación $C_2H_4 + HCl + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow C_2H_3Cl + H_2O$, esto significa el empleo de menos de 0,5 moles de oxígeno por mol de cloruro de hidrógeno y por mol de etileno. Las relaciones molares de oxígeno pueden reducirse hasta valores tan pequeños como 0,04 moles de oxígeno por mol de etileno y por mol de cloruro de hidrógeno ó cloro, aunque con esta cifra tan reducida, la conversión de etileno por paso será inferior. Sobre la base de la ecuación $2C_2H_4 + Cl_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2C_2H_3Cl + H_2O$ se emplea con preferencia menos de 0,5 moles de oxígeno por mol de cloro, y menos de 1/4 de mol de oxígeno por mol de etileno.
- Los tiempos de contacto son susceptibles de variación considerable y dependen de factores tales como la temperatura, la concentración de oxígeno y el tipo de reactor. En general resultan útiles períodos de contacto del orden de 1 a 20 segundos. Al utilizar un reactor de lecho ó capa fluidizado, proporcionan buenos resultados los tiempos de contacto en el límite superior de los indicados, ó sea de 5 a 20 segundos. Utilizando un reactor de capa ó lecho fijo (adiabático), los tiempos de contacto comprendidos en el límite inferior de los indicados, por ejemplo de 2 a 5 segundos, se comprueba que son muy útiles.
- La fuente de 1:2-dicloroetano introducido en la zona de reacción, es adecuadamente alguno o todo el 1:2-dicloroetano formado como subproducto, junto con algo de 1:2-dicloroetano que haya atravesado el reactor sin modificarse. En el proceso de este invento cuando el gas de escape contiene etileno, puede reciclarse en el sistema o puede clo-
5.
10.
15.
20.
25.
30.

344953



- rarse ú oxiclорarse para proporcionar 1:2-dicloroetano, que luego se introduce de nuevo en el sistema. Puede introducirse también en la zona de oxiclорación, una fuente de 1:2-dicloroetano adaptado al sistema. Además, cualquier cloruro de hidrógeno presente en el gas de escape, puede reciclarse también introduciéndolo en el sistema.
5. En el procedimiento se forma una pequeña cantidad de dicloroetileno y de -tricloroetano. Estos materiales pueden introducirse nuevamente en el proceso y presentándose pronto una situación en la que se forman pequeñas cantidades de estos subproductos en la zona de reacción.
- 10.

Los ejemplos siguientes aclaran este invento, sin limitarlo.

EJEMPLO 1

15. El aparato tenía un tubo vertical de vidrio, resistente al calor, de 90 cm de longitud. Los primeros 30 cm de este tubo eran de 2,5 cm de diámetro y servían de precalentador y estaban rodeados por un bloque de aluminio caldeado en el que se hallaba situado un par termoelectrónico de control del calentador. La longitud restante del tubo tenía 5 cm de diámetro y llevaba una bolsa central para el termopar. En la primera mitad de esta parte más ancha del tubo, se situaron 500 ml de catalizador (lecho fijo) consistente en cloruro de cobre y cloruro de potasio soportadas con un soporte de tierra de diatomeas conocida con el nombre de "Celite" 408 ("Celite" es una marca comercial registrada). El catalizador soportado contenía 5% peso/volumen de Cu y 2,5% peso/volumen de K. Las condiciones adiabáticas se establecieron revistiendo los primeros 60 cm de longitud del tubo, pri-
- 20.
- 25.
- 30.

344953



12 SEP 1952

mero con amianto, y luego con magnesio, rodeando ésta última con ladrillo refractario, que se calentaba eléctricamente y se colocaban termopares de control térmico entre el revestimiento de magnesia y el ladrillo refractario.

5. Estos termopares para el control de la calefacción, se ajustaban de tal modo, que mantuviesen el gradiente de la temperatura a cero, a través del revestimiento.

10. El etileno gaseoso, el cloruro de hidrógeno y el aire, junto con el dicloruro de etileno (reciclado vaporizado) se hicieron pasar primero a través del dispositivo de caldeo previo al dirigirse hacia el reactor.

15. En las Tablas 1 y 2, se indica el contenido en oxígeno del aire. En todas las Tablas, VC significa cloruro de vinilo; DI'S, dicloroetileno; -tri 1:2:2-tricloroetano y EDC, 1:2-dicloroetano. El período de contacto para los ensayos 1 a 5 fueron 3,57, 3,17, 2,91, 2,75 y 2,36 segundos, respectivamente. Después del reactor, parte de los productos se condensaron en un condensador de agua, y se analizó el condensado. Los vapores restantes, se analizaron, se lavaron con agua y se midieron mediante un gasómetro en húmedo. El análisis se realizó por cromatografía de gases.

20. Los resultados figuran en la Tabla 1.

344953

T A B L A 1

344953



Ensayo Nº	Velocidades de alimentación				Tempe- ratura °C	Etileno		E D C		Cantidades de O ₂ reac- cionado.			Relación C ₂ H ₄ reaccionado a EDC reacciona- do.	VC % volumen/ volumen en gas de sa- lida.	
	Oxígeno 1/hr	HCl 1/hr	CH 1/hr	EDC mls/hr		Entrada moles/hr	Salida moles/hr	Entrada moles/hr	Salida moles/hr	VC	DIS	β-Tri			CO/CO ₂
1	12,8	48,0	59,2	207,6	472	2,44	1,81	2,62	1,7	91,9	5,2	0,9	2,0	0,69:1	18,5
2	12,6	48,0	60,4	322,8	451	2,55	1,77	4,07	3,27	87,2	4,2	7,5	1,1	0,96:1	15,2
3	13,0	48,0	60,7	404,3	449	2,58	1,77	5,11	4,34	90,4	3,5	5,0	1,1	1,05:1	18,4
4	13,6	48,0	64,0	440,4	445,0	2,71	1,92	5,56	4,79	90,5	3,6	4,7	1,2	1,03:1	17,4
5	14,3	48,0	67,1	614,9	433	2,85	2,03	7,77	7,58	85,4	4,2	9,2	1,2	4,44:1	11,3

344953

- 8 -

T A B L A 1

Ensayo Nº	Velocidades de alimentación				Tempe- ratura. °C	Etileno		E D Entrada moles/hr
	Oxígeno 1/hr	HCl 1/hr	C H 1/hr	EDC mls/hr		Entrada moles/hr	Salida moles/hr	
1	12,8	48,0	59,2	207,6	472	2,44	1,81	2,62
2	12,6	48,0	60,4	322,8	451	2,55	1,77	4,07
3	13,0	48,0	60,7	404,3	449	2,58	1,77	5,11
4	13,6	48,0	64,0	440,4	445,0	2,71	1,92	5,56
5	14,3	48,0	67,1	614,9	433	2,85	2,03	7,77

- 8 - *Beig* 344953



n	E D C		Cantidades de C ₂ reac cionado.				Relación C ₂ H ₄ reaccionado a EDC reacciona do.	VO % volumen/ volumen en gas de sa- lida.
	Entrada	Salida	VO	DI'S	β -Tri	CO/CO ₂		
	moles/hr	Moles/hr						
1	2,62	1,7	91,9	5,2	0,9	2,0	0,69:1	18,5
7	4,07	3,27	87,2	4,2	7,5	1,1	0,96:1	15,2
7	5,11	4,34	90,4	3,5	5,0	1,1	1,05:1	18,4
2	5,56	4,79	90,5	3,6	4,7	1,2	1,03:1	17,4
3	7,77	7,58	85,4	4,2	9,2	1,2	4,44:1	11,3



344953

EJEMPLO 2

El aparato y el procedimiento general, fueron como se describe en el ejemplo 1, pero como agente de cloración se utilizaron cloro, o mezclas de cloruro de hidrógeno y de cloro. Los períodos de contacto para los ensayos 1 a 6 fueron 3,1, 3,7, 3,4, 3,5, 3,3 y 3,1 segundos respectivamente.

Los resultados se indican en la Tabla 2.

-10- B-10



T A B L A 2

344853

344953

Ensayo Nº	Velocidades de alimentación (moles/hora.)				Tempera- tura má- xima en ºC	Cantidad de O ₂ reaccionado				Relación C ₂ H ₄ reaccionado a EDC reacciona- do.	Conversión total		
	C ₂ H ₄	HCl	Cl ₂	O ₂		VC	DI'S	P-Tri	Otros O ₂		CO/CO ₂	C ₂ H ₄	EDC
1	2,67	2,0	0,83	0,40	439	70,2	9,3	15,7	-	1,5	2,0:1	54,6	14,6
2	2,96	-	0,83	0,41	429	66,4	16,3	13,8	0,2	3,3	2,4:1	45,3	11,4
3	2,73	-	0,83	0,39	417	63,2	15,0	18,4	0,3	2,8	1,5:1	44,2	13,0
4	2,08	-	0,83	0,40	421	77,8	13,0	6,6	0,5	2,2	0,9:1	36,1	12,3
5	1,99	-	0,83	0,52	442	64,0	12,2	20,8	0,6	2,4	1,0:1	56,6	17,1
6	2,05	1,0	0,83	0,52	441	63,5	12,4	22,3	-	1,5	1,3:1	60,1	15,3

T A B L A 2

344953

Ensayo Nº	Velocidades de alimentación (moles/hora.)					Tempera- tura má- xima °C	Cant	
	C ₂ H ₄	HC1	Cl ₂	O ₂	EDC		VC	D
1	2,67	2,0	0,83	0,40	5,07	439	70,2	
2	2,96	-	0,83	0,41	4,94	429	66,4	
3	2,73	-	0,83	0,39	6,16	417	63,2	
4	2,08	-	0,83	0,40	6,53	421	77,8	
5	1,99	-	0,83	0,52	6,45	442	64,0	
6	2,05	1,0	0,83	0,52	6,38	441	63,5	1

-10- Biv



344953

Cantidad de C ₂ reaccionado					Relación C ₂ H ₄ reaccionado a EDC reaccionado.	Conversión total	
VC	DI'S	B-Tri	Otros C ₂	CO/CO ₂		C ₂ H ₄	EDC
70,2	9,3	15,7	-	1,5	2,0:1	54,6	14,6
66,4	16,3	13,8	0,2	3,3	2,4:1	45,3	11,4
63,2	15,0	18,4	0,3	2,8	1,5:1	44,2	13,0
77,8	13,0	6,6	0,5	2,2	0,9:1	36,1	12,3
64,0	12,2	20,8	0,6	2,4	1,0:1	56,6	17,1
63,5	12,4	22,3	-	1,5	1,3:1	60,1	15,3



EJEMPLO 3

344953

- Este ejemplo se llevó a cabo utilizando una técnica de lecho fluidificado. El aparato comprendía un reactor de lecho fluidificado de vidrio resistente, 2,5 cm de diámetro y 150 cm de altura, con una bolsa central para el termopar. El reactor estaba rodeado por un bloque de aluminio calentado. Dentro del reactor se colocaron 400 ml de un catalizador consistente en cloruro de cobre y cloruro de potasio, soportado en sílice microesferoidal, que contenía 3,5% en peso de Cu y 2,2% en peso de K.
5. El catalizador soportado era de un tamaño de partícula del orden de malla 60 a 300 (Especificación de la norma británica; la anchura de la abertura era de 0,25 cm y de 0,05 mm, respectivamente). En un segundo ensayo, el volumen del catalizador era de 200 m.
10. El etileno gaseoso, el cloruro de hidrógeno, el aire y el dicloruro de etileno (reciclado vaporizado) se introdujeron en el reactor y se mantuvo el catalizador en estado fluidificado. Los períodos de contacto fueron de 7,1 y 4,8 segundos respectivamente. Los productos de reacción se condensaron y analizaron como en el ejemplo 1.
15. Los resultados se indican en la Tabla 3.
- 20.

Los Resultados se indican en la Tabla 3.

344953

T A B L A 3

Ensayo Nº	Velocidades de alimentación.				Temperatura máxima °C	C ₂ H ₄		E D C		Cantidad de C ₂ reaccionado					VC % volumen/volumen en gas de salida.
	Air 1/hr	HCl 1/hr	C ₂ H ₄ ml/hr	EDC ml/hr		Entrada moles/hr	Salida moles/hr	VC	DI'S	EDC	β-TM1	CO/CO ₂	VC		
														Entrada Salida	
1	32,1	25,7	24,2	17,35	432	0,999	0,585	0,220	0,260	77,1	5,7	9,7	3,4	4,1	13,0
2	22,0	19,4	18,9	16,9	436	0,736	0,428	0,214	0,182	84,5	5,3	-	5,3	3,8	14,6

COMPARACION:

Por vía de comparación, los ensayos se repitieron en condiciones análogas pero en las que no se introdujo EDC en el sistema. Los resultados se indican en la tabla 4.

T A B L A 4.

Control, ensayo 1A	30	23,2	23,2	0	431	0,956	0,538	0	0,191	45,5	3,8	45,6	1,3	3,8	8,83
Control, ensayo 2A	21,5	21,1	18,3	0	434	0,760	0,417	0	0,169	42,3	2,3	49,3	3,1	3,3	9,0

344953

-11- Bui



12 SEP 1961

344953

T A B L A 3

Ensayo Nº	Velocidades de alimenta- ción.				Tempera- tura má- xima °C	C ₂ H ₄		Entrada moles/hr
	Air	HCl	C ₂ H ₄	EDC		Entrada	Salida	
	1/hr	1/hr	1/hr	ml/hr		moles/hr	moles/hr	
1	32,1	25,7	24,2	17,35	432	0,999	0,585	0,220
2	22,0	19,4	18,9	16,9	436	0,736	0,428	0,214

COMPARACION:

Por vía de comparación, los ensayos se repitieron en condiciones análogas pero en las que no se introdujo EDC en el sistema. Los resultados se indican en la Tabla 4.

T A B L A 4.

Control, ensayo 1A	30	23,2	23,2	0	431	0,956	0,538	0
Control, ensayo 2A	21,5	21,1	18,3	0	434	0,760	0,417	0

-11- Bui



12 SEP 1967

E D C		Cantidad de O ₂ reaccionado					VC
Entrada	Salida						% volumen/volumen en gas de salida.
moles/hr	moles/hr	VC	DI'S	EDC	β -TMI	CO/CO ₂	
0,220	0,260	77,1	5,7	9,7	3,4	4,1	13,0
0,214	0,182	84,5	5,3	-	5,3	3,8	14,6

344953

0	0,191	45,5	3,8	45,6	1,3	3,8	8,83
0	0,169	42,3	2,3	49,3	3,1	3,3	9,0

344953
344953



- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra con fecha 12 de Septiembre de 1.966 Nº 40673/66, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE CLORURO DE VINILO"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1.- Procedimiento para la obtención de cloruro de vinilo, caracterizado porque comprende el hacer reaccionar etileno, cloruro de hidrógeno y/o cloro y una fuente de oxígeno elemental ó introducir 1:2-dicloroetano en una zona de reacción que contenga un catalizador de oxiclora-
 20. ción, a una temperatura del orden de 350 a 600°C, preferentemente de 400 a 500°C.
 25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador se soporta en un soporte de área superficial comprendida entre 0,5 y 60 m²/g.
 30. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque como soporte se emplea alúmina, sílice ó tierra de diatomeas tostada.
 - 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se emplea como mínimo, 0,04 moles y menos de 0,5 moles de oxígeno

344953



por mol de cloruro de hidrógeno ó coloro.

5.- Procedimiento para la obtención de cloruro de vinilo tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

[Handwritten signature]

Madrid

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

GÓMEZ ACEBO Y MODEY
P. P. Firmado: F. Hernández Ruiz

12 SEP 1961