

347731



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

por VEINTE años

en España, a favor de KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA,  
Empresa constituida conforme a las leyes del Japon, de nacionalidad japonesa, residente en Chuo-Ku (Tokyo-Japon), No. 8, 1-chome, Nihonbashi-Horidome-cho, cuya Patente se refiere a:  
PROCEDIMIENTO PARA OBTENER CLORURO DE VINILO.

M E M O R I A   D E S C R I P T I V A

Este invento se refiere a un procedimiento para -  
la producción de un gas de descomposición mixto que contenga acetileno y etileno, mediante la pirolisis de un hidrocarburo con vapor calentado a una elevada temperatura por -  
5. medio de un calentador, así como para obtener cloruro de vinilo sin aislar el acetileno y el etileno producidos.

Se sabe ya obtener un gas de descomposición conteniendo acetileno y etileno mediante la pirolisis de un hidrocarburo a elevada temperatura, y emplearlo directamente  
10. para una reacción sin aislar el etileno y acetileno producidos. Por ejemplo, se conoce concretamente -por la patente



británica nº 603.099 y la norteamericana nº 2.858.347- la utilización de un gas mixto diluido de acetileno y etileno para la fabricación directa de cloruro de vinilo.

5. Por otra parte, se conoce un procedimiento -de acuerdo con la Patente británica nº 603.099 anteriormente mencionada- para la producción de cloruro de vinilo a partir del acetileno, etileno y cloro de un gas de descomposición, haciendo en primer lugar actuar el cloruro de hidrógeno sobre un gas de descomposición de hidrocarburo que contenga acetileno y etileno obtenido por pirolisis de un hidrocarburo, de forma que sólo el acetileno pueda ser transformado en cloruro de vinilo, separando después el cloruro de vinilo por absorción, haciendo reaccionar a continuación el cloro con el gas residual hasta separar el etileno en forma de dicloruro de etileno, refinándolo y pirolizándolo después para obtener cloruro de vinilo y cloruro de hidrógeno, y utilizándose este último para la reacción primeramente mencionada.
- 10.
- 15.

- Como procedimientos a utilizar en el caso anteriormente mencionado, para obtener un gas de descomposición de un hidrocarburo, se conocen el de pirolización por contacto directo entre sí de un gas de combustión de elevada temperatura y un hidrocarburo, es decir, el llamado procedimiento de cracking de llama, y también el de pirolisis de hidrocarburo por medio de un sistema de horno regenerador, como por ejemplo el llamado procedimiento de pirolisis Wulff.
- 20.
- 25.

- En el llamado procedimiento de cracking de llama, en el que se realiza una pirolisis por contacto directo introduciendo un hidrocarburo en un gas de combustión a elevada temperatura, como el gas de combustión se mezcla con el producto de descomposición del hidrocarburo, a excepción del caso par
- 30.



5. ticular de utilización de un combustible hidrogenado, la con  
 centración de acetileno y etileno en el gas de descomposición  
 será, por lo general, baja. Por ejemplo, cuando un gas resi  
 dual del procedimiento consistente en componentes tales como  
 metano, hidrógeno, monóxido de carbono y bióxido de carbono -  
 de un gas de descomposición se hace circular como combustible  
 y se utiliza, por ejemplo, como hidrocarbura de materia prima  
 nafta de Kuwait de un punto de ebullición de 30 a 140 grados  
 centígrados, la composición del gas de descomposición será co  
 10. mo seguidamente se indica, y la concentración de acetileno y  
 etileno será tan baja que la cantidad de gas que contribuye a  
 la reacción y separación en el proceso de síntesis de cloruro  
 de vinilo, en calidad de gas mixto, será relativamente grande.

Ejemplo: Composición del gas de descomposición en  
 15. el caso del procedimiento de cracking de llama en % por volu  
 men.

	Acetileno .....	8,19
	Etileno .....	9,81
	Bióxido de carbono	24,18
20.	Monóxido de carbono	15,24
	Hidrógeno .....	28,60
	Metano .....	11,98
	Nitrógeno .....	2,0.

En tal caso, como procedimiento para reducir relati  
 25. vamente la cantidad de gas mixto que contribuye al procedi-  
 miento de síntesis de cloruro de vinilo mediante el aumento de  
 la concentración de acetileno y etileno, se ha considerado se  
 parar y retirar el bióxido de carbono en el procedimiento o -  
 suministrar no sólo el gas residual del procedimiento, sino -  
 30. también, por ejemplo, un combustible de hidrógeno o de metano



ajeno al procedimiento y utilizarlo como combustible. Sin embargo, resulta desfavorable, desde el punto de vista económico, el separar el bióxido de carbono y el suministrar combustible hidrogenado o de metano se ve desfavorablemente limitado, en algunos casos, por las condiciones de la situación de la planta industrial.

5. Por el contrario, en el caso del procedimiento de pirolisis de hidrocarburo mediante un sistema de horno regenerador, no habrá disolución del producto de descomposición del hidrocarburo por parte del gas de combustión, por lo que la concentración de acetileno y etileno en el gas de descomposición será elevada y la cantidad de gas que contribuye en el procedimiento de síntesis del cloruro de vinilo, en calidad de gas mixto, será relativamente pequeña.

10. Por otra parte, un ejemplo de gas de descomposición cuando se utiliza, verbigracia, como materia prima nafta de Kuwait de punto de ebullición de 30 a 140 grados centígrados, tiene la siguiente composición:

15. Ejemplo: Composición del gas de descomposición, en el caso del procedimiento de descomposición tipo horno regenerador, en % por volumen.

20.	Acetileno .....	13,-
	Etileno .....	14,-
	Bióxido de carbono ....	2,-
25.	Monóxido de carbono ...	9,-
	Hidrógeno .....	39,-
	Metano .....	21,-
	Nitrógeno .....	2,-

30. Sin embargo, de acuerdo con este sistema de descomposición, al conectar el horno regenerador -que supone un ci



- clo de varios minutos- la composición del gas de descomposición, o concretamente la concentración de etileno y acetileno, fluctuará. Por tanto, si se separan y purifican el etileno y el acetileno, no habrá problema alguno. Pero en el caso del procedimiento de cloruro de vinilo anteriormente mencionado, en el que no son aislados, sino que se utilizan tal como están para la reacción en el procedimiento, será difícil ajustar el volumen de flujo de cloruro de hidrógeno y de cloro y, después de todo, la pérdida de acetileno y etileno o de cloruro de hidrógeno y cloro será inevitable.

- En este sistema de descomposición, la energía necesaria para la descomposición de un hidrocarburo se obtiene - de un regenerador haciendo que el hidrocarburo se ponga directamente en contacto con el regenerador. El tiempo de contacto necesario para la descomposición será relativamente - largo y, por consiguiente, la producción de acetileno y etileno basada en el hidrocarburo de la materia prima quedará, por lo general, reducida. Por ejemplo, en el caso de que se utilice como materia prima Nafta de Kuwait con punto de ebullición de 30 a 140 grados centígrados, la producción será - del 45 al 50 % por peso en este sistema de descomposición, contra el 50 al 54 % por peso en el caso de cracking de llama.

- El presente invento proporciona un procedimiento - más perfeccionado para la producción de cloruro de vinilo, - gracias a la resolución de los problemas que acabamos de citar.

- Es decir, el presente invento consiste en un procedimiento para la obtención de cloruro de vinilo que comprende una primera fase de producción de un gas de descomposición conteniendo acetileno y etileno, mediante la pirolisis de un



28

- hidrocarburo; una segunda fase de retirada de una sustancia - carbonosa, una sustancia alquitranosa y un hidrocarburo superior de tres o más átomos de carbono de este gas de descomposición; una tercera fase consistente en hacer actuar el cloruro de hidrógeno sobre el gas de descomposición refinado en la
5. segunda fase para convertir en cloruro de vinilo solamente el acetileno contenido en él y separarlo; una cuarta fase consistente en hacer reaccionar el cloro sobre el gas de descomposición restante, una vez retirado el acetileno, para convertir
10. en dicloruro de etileno solamente el etileno contenido en él y separarlo; y una quinta fase de pirolisis de dicho dicloruro de etileno separado para producir cloruro de vinilo y cloruro de hidrógeno, utilizándose este cloruro de hidrógeno obtenido en la quinta fase para la reacción que tiene lugar en
15. la tercera fase, y al gas residual del procedimiento obtenido en la cuarta fase se le hace circular para su utilización como combustible necesario para la pirolisis del hidrocarburo - que tiene lugar en la primera fase, y que se caracteriza por la producción de un gas de descomposición que contiene acetileno y etileno a elevada concentración, mediante la pirolisis
20. del hidrocarburo de la materia prima introducida con vapor calentado a elevada temperatura por medio de un calentador en la primera fase. La primera fase se explicará con mayor detalle en los párrafos siguientes.
25. En la primera fase, el gas de descomposición que contiene acetileno y etileno se obtiene calentado vapor hasta una temperatura de 1.600 a 2.300 grados centígrados por medio de un calentador, y utilizando como combustible el gas residual restante del procedimiento en la fase cuarta, e introduciendo el hidrocarburo de la materia prima dentro de un vapor
- 30.



a elevada temperatura para que dicho hidrocarburo se pirolíce. En este caso, se utiliza cualquiera de los calentadores que a continuación se indican.

5. Uno de ellos es un horno regenerador en el cual se utiliza como regenerador una sustancia refractaria tal como alúmina o zirconía. Después de calentado el horno mediante la combustión de un combustible tal como gas residual del procedimiento, se conecta dicho horno de forma que el vapor pueda entrar en contacto directamente con el regenerador situado en el horno regenerador, calentándolo así hasta alcanzar una elevada temperatura. El vapor a elevada temperatura se obtiene constantemente mediante la incorporación al sistema de dos o más hornos de este tipo. En otros casos se utiliza un termocambiador indirecto hecho con tubos o bloques de sustancia refractaria, tal como alúmina o zirconía. En este sistema, el vapor es constantemente calentado mediante la transmisión al mismo, indirectamente, a través de la pared de la sustancia refractaria, del calor obtenido a una elevada temperatura por medio de la combustión de un combustible tal como el gas residual del procedimiento.
- 10.
- 15.
- 20.

El vapor a utilizar en el presente invento pueda contener menos de aproximadamente 20 mol % de impurezas, y no representa problema alguno para la realización del invento.

25. Es especialmente preferible, a fin de incrementar la producción de acetileno y etileno, añadir hidrógeno o un gas que contenga hidrógeno.

30. La temperatura de este vapor de alta temperatura se fija en 1.600° a 2.300°C., pues es generalmente deseable que el acetileno y el etileno estén aproximadamente en razón de 1 en el procedimiento para producir cloruro de vinilo, pero, a



tal fin, se requiere una temperatura de reacción efectiva me  
dia relativamente alta, y, cuando la temperatura del vapor es  
inferior a 1.600°C., se necesita una gran cantidad de vapor -  
para satisfacer esta necesidad, lo que resulta antieconómico.

5. Cuando la temperatura del vapor sobrepasa los 2.300°  
C., la termodisociación del vapor se incrementa, el producto  
de disociación y el vapor mismo reaccionan con el hidrocarburo  
de la materia prima para producir monóxido de carbono y -  
10. otros, la producción de acetileno y etileno se reduce y resul  
ta desventajoso.

15. Cuando se utiliza la gama de temperaturas anterior-  
mente mencionada, la proporción de la cantidad de vapor, con  
respecto a la cantidad de hidrocarburo, para facilitar el ca  
lor requerido para la reacción de pirolisis, será de 4:1 como  
11:1 por peso; el producto de descomposición será debidamente  
diluido y, por consiguiente, la producción de acetileno y eti  
leno será también favorable en el hidrocarburo de la materia  
prima.

20. Ahora bien, se ha decidido que la presión para efec  
tuar la reacción de descomposición oscile entre 10 Kgs./cm<sup>2</sup>.  
por dosis y 200 mmHg en la presión absoluta, pues -a una pre  
sión superior a 10 kgs./cm<sup>2</sup> por dosis- la producción de ace  
tileno y etileno se reduce, incrementándose por tanto la po  
tencia de compresión en la fase subsiguiente del gas de des-  
25. composición, lo que resulta bastante desventajoso.

El tiempo requerido para la reacción de descomposi  
ción se ajusta debidamente, dependiendo de la temperatura, de  
la presión y de la clase de materia prima, siendo preferente  
mente de 1/10 a 1/000 de segundo.

30. Para el hidrocarburo como materia prima se utiliza



un hidrocarburo que contenga dos o más átomos de carbono.

5. Generalmente, se utilizan con preferencia un nafta ligero (de una gama de temperaturas de ebullición que abarque desde la destilación inicial a 100°C.) y un nafta pesado (de una gama de temperaturas de ebullición que abarque desde la destilación inicial hasta 190°C.), pero también pueden utilizarse fracciones de temperaturas de ebullición superiores.

10. Especialmente, cuando se considere conveniente la producción de sustancias aromáticas o alquitranes subproductos, se utilizarán fracciones de temperaturas de ebullición más elevadas.

15. Como ejemplo de las condiciones de reacción, cuando se utilizó para el hidrocarburo de la materia prima, nafta de Kuwait de una gama de temperaturas de ebullición desde 30° a 140°C., se muestra seguidamente la composición de un gas de descomposición.

Ejemplo 1: Descomposición con vapor de alta temperatura.

20. (1) Procedimiento de producción de vapor de alta temperatura:

Sistema de horno regenerador.

Temperatura del vapor de alta temperatura:

2.000°C.

25. Presión del vapor de alta temperatura:

3 Kg/cm<sup>2</sup> por dosis.

Indice de flujo de vapor de alta temperatura:

100 Kg/hr.

30. (2) Hidrocarburo de la materia prima:

Nafta de Kuwait de un punto de ebullición de 30° a 140°C.



- Temperatura de precalentamiento del hidrocarburo de la materia prima: 500°C.
- 5. Presión del hidrocarburo de la materia prima: 2 Kg/cm<sup>2</sup> por dosis.
- Indice de flujo del hidrocarburo de la materia prima: 20 kg/hr.
- (3) Presión de reacción: 1 kg/cm<sup>2</sup> por dosis.
- (4) Tiempo de reacción: 1/500 de segundo.
- 10. Composición (en % por volumen del gas de descomposición obtenido por la descomposición del vapor de alta temperatura anteriormente mencionada):
  - Metano ..... 17,5
  - 15. Acetileno ..... 17,5
  - Etileno ..... 19,3
  - Propileno e hidrocarburos superiores ..... 2,4
  - Monóxido de carbono ... 7,4
  - 20. Bióxido de carbono .... 0,5
  - Hidrógeno ..... 33,7
  - Nitrógeno ..... 1,7.

La producción de acetileno y etileno en el caso de este ejemplo fue del 57 % por peso en el hidrocarburo de la materia prima.

Ejemplo 2:  
 Se utilizaron, como combustible, 14,2 m<sup>3</sup>/hr. del gas residual del procedimiento obtenido en la cuarta fase o un gas combustible consistente en 3,9 m<sup>3</sup>/hr. de metano, 8,6 m<sup>3</sup>/hr. de monóxido de carbono y fueron quemados con 65 m<sup>3</sup>/hr.

30.



- de aire precalentado a 200°C. con un precalentador. La combustión se llevó a cabo en un horno regenerador cargado con una sustancia refractaria de zirconía. La temperatura calculada del gas de combustión fue de 2.200°C. Se cree que la -
5. temperatura de la sustancia refractaria en el horno regenerador fue superior a los 2.000°C. Terminado este calentamiento, se introdujeron en el horno regenerador 60 kg/hr. de vapor y fue calentado a una temperatura de aproximadamente - 2.000°C.
10. Se conectaron alternativamente entre sí dos hornos regeneradores, a fin de efectuar alternadamente la combustión y el calentamiento del vapor. Se produjeron continuamente - 55 Kg/hr. de vapor de una temperatura de 2.000°C. y una presión de 1,0 Kg/cm<sup>2</sup> por dosis, y fueron introducidos en un -
15. reactor pirolizante a través de un conducto revestido de una sustancia refractaria. En este vapor de alta temperatura se inyectó un hidrocarburo de la materia prima precalentado a - 500°C., y a razón de 17,5 Kg/hr.
20. Para el hidrocarburo de la materia prima se utilizó nafta de Kuwait de una gama de temperaturas de ebullición desde 30° a 140°C. La pirolisis se llevó a cabo constantemente, y la composición de su producto de descomposición fue como sigue:
- |                           | Peso   |         | %           |
|---------------------------|--------|---------|-------------|
|                           | en Kg. | Kg.-mol | por volumen |
| 25. Gas de descomposición |        |         |             |
| Metano                    | 2,80   | 0,175   | 16,9        |
| Acetileno                 | 4,55   | 0,175   | 16,9        |
| Etileno                   | 5,40   | 0,193   | 18,6        |
| Propileno e hidrocar-     |        |         |             |
| 30. buro superior         | 1,90   | 0,035   | 3,4         |



	Peso en Kg.	Kg.-mol	% por volumen
Gas de descomposición			
Monóxido de carbono	0,84 (carbono)	0,070	6,7
5. Bióxido de carbono	0,06 (carbono)	0,0005	0,5
Hidrógeno	0,74	0,370	35,1
Nitrógeno	0,56	0,020	1,9
Total	16,85	1,0385	100,-
Sustancia alquitranosa	1,21	-, -	-, -

10. Producción de acetileno + etileno : 54,5 % por peso.

El gas producido por pirolisis fue apagado mediante pulverizaciones de agua y posteriormente bañado con un aceite pesado para retirar la sustancia alquitranosa.

15. Luego, este gas de descomposición fue comprimido a una presión de 7 Kg/cm<sup>2</sup> por dosis y se le enfrió a -30°C., para condensar el hidrocarburo aromático. El hidrocarburo aromático fue retirado y recuperado. A continuación, los hidrocarburos que contenían tres o más átomos de carbono fueron absorbidos y retirados con el aceite pesado.

20. Se obtuvo así una cantidad de gas de descomposición de aproximadamente 23 m<sup>3</sup>/hr., que contenía un 17 % de acetileno y un 18,6 % de etileno.

25. El gas de descomposición anteriormente mencionado, fue precalentado a 130°C. y llevado a un reactor de acetileno cargado con carbón activo conteniendo cloruro mercurico. Por otra parte, el cloruro de hidrógeno producido en la fase subsiguiente (quinta fase) de pirolisis de dicloruro de etileno, fue introducido en este reactor de acetileno a razón de moles sustancialmente iguales a los del acetileno contenido en este gas de descomposición o 0,173 Kg.-mol, y se le hi

30.



zo reaccionar a una temperatura de 180°C. y a una presión de 6 Kg/cm<sup>2</sup> por dosis, a fin de que sólo el acetileno del gas - de descomposición se convierta casi cuantitativamente en cloruro de vinilo. El cloruro de vinilo fue separado y recuperado mediante su absorción en dicloruro de etileno.

5.

La producción de cloruro de vinilo a partir de acetileno, en el reactor de acetileno, fue del 98 %.

El gas de descomposición anteriormente mencionado, una vez separado y retirado el acetileno como cloruro de vinilo, fue introducido en un reactor de etileno. En el reactor de etileno había un disolvente de dicloruro de etileno.

10.

El gas de descomposición anteriormente mencionado, y un cloro gaseoso en moles sustancialmente iguales a los del etileno contenido en el citado gas de descomposición o 0,19 kg-mol/hr., fueron introducidos en este disolvente, en el que se hicieron reaccionar al etileno y al cloro del gas de descomposición a una temperatura de 30 a 40°C., y a una presión de 5,5 Kg/cm<sup>2</sup> por dosis.

15.

De esta forma, el etileno del gas de descomposición se convirtió en dicloruro de etileno y fue separado y recuperado del gas de descomposición. La producción de dicloruro de etileno a partir de etileno fue del 96 % de la producción teórica. La cantidad de gas de descomposición residual o gas residual del procedimiento, del que se había separado y retirado el etileno, fue de 14,2 m<sup>3</sup>/hr., y su composición en % por volumen fue como sigue:

20.

25.

30.

Metano .....	27,6
Monóxido de carbono .	11,0
Hidrógeno .....	57,7
Nitrógeno .....	3,0



1967

Acetileno ..... 0,2  
Etileno ..... 0,5

5. A este gas residual del proceso se le hizo circular y fue utilizado, según estaba, como combustible para calentar el horno regenerador en la primera fase. El dicloruro de etileno producido fue refinado por destilación y pirolizado entonces, a razón de 17,8 kg/hr. en las condiciones de 500°C. y 7 kg/cm<sup>2</sup> por dosis, en cloruro de vinilo y en cloruro de hidrógeno. El cloruro de hidrógeno fue separado  
10. del cloruro de vinilo y se le hizo circular y se le utilizó en el reactor de acetileno anteriormente descrito.

La producción de cloruro de vinilo-dicloruro de etileno alcanzó el 98 % de la producción teórica.

15. Al igual que en lo anteriormente expuesto, se ha confirmado que, mediante este procedimiento, el cloruro de vinilo se obtiene a razón de 20,8 kg/hr., siendo refinado y utilizado luego para la polimerización.

#### N O T A

20. Se declara como de propiedad y novedad para todo el territorio español el contenido de las siguientes

#### R E I V I N D I C A C I O N E S

25. 1ª.- Procedimiento para obtener cloruro de vinilo, de acuerdo con cuyo procedimiento se procede a la producción de acetileno y etileno calentando vapor a una temperatura de 1.600° a 2.300°C., e introduciendo un hidrocarburo de la ma  
teria prima en este vapor a fin de que sea pirolizado.

30. 2ª.- Procedimiento para obtener cloruro de vinilo, que comprende una primera fase de producción de un gas de des  
composición conteniendo acetileno y etileno, mediante la pi  
rolisis de un hidrocarburo de la materia prima, introducién-



28

- dolo en un vapor calentado a 1.600º a 2.300ºC., y utilizando como combustible el gas residual del procedimiento, obtenido en la fase cuarta que más adelante mencionamos; una segunda fase consistente en la retirada de una sustancia carbonosa,
5. una sustancia alquitranosa y un hidrocarburo superior de tres o más átomos de carbono de este gas de descomposición; una tercera fase consistente en hacer actuar el cloruro de hidrógeno sobre el gas de descomposición refinado en la segunda - fase, a fin de convertir el acetileno contenido en él en cloro
10. mro de vinilo y separarlo; una cuarta fase consistente en ha cer reaccionar el cloro sobre el gas de descomposición res- tante, una vez retirado el acetileno, con objeto de convertir el etileno contenido en él en dicloruro de etileno y separar lo; y una quinta fase de pirolisis de dicho dicloruro de eti
15. leno separado para producir cloruro de vinilo y cloruro de hi drógeno, haciéndose circular dicho cloruro de hidrógeno -ob tenido en la quinta fase- y el gas residual del procedimien- to -obtenido en la cuarta fase-, a fin de ser utilizados, res pectivamente, para la reacción en la tercera fase y en dicha
20. primera fase.

3ª.- PROCEDIMIENTO PARA OBTENER CLORURO DE VINILO.

Se reivindica la prioridad de la Patente japonesa nº 78.006/66 de fecha 30 de Noviembre de 1.966, a nombre de la misma Entidad peticionaria.

25. Todo ello, conforme se describe y reivindica en la



presente Memoria que consta de DIECISEIS hojas, escritas a -  
máquina por una sola de sus caras y dibujos que la ilustran.

Madrid, 28 de Noviembre de 1.967

E. GONZALEZ VIGAN  
CNS