

352660

C07C 11/04, 21/06



MEMORIA DESCRIPATIVA

Correspondiente a una PATENTE DE INVENCION por veinte años.

A favor de

KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA, de nacionalidad japonesa.

Residente en TOKYO(Japón).-No. 8, 1-chome, Nihonbashi-Horidomecho, Chuo-ku.

p o r :

"PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR DE MANERA SIMULTANEA CLORURO DE VINILO Y ETILENO".

- - - - -



El presente invento se refiere a un procedimiento para producir más económicamente cloruro de vinilo y etileno de un hidrocarburo tal como nafta de petróleo como materia prima.

- 5.- El etileno se ha obtenido principalmente al tipo del rendimiento del 20 al 30% por cracking térmico de un hidrocarburo dentro de un tiempo de residencia de 0,1 a 1,0 segundo en una gama de temperatura de 750 a 950°C. Es bien conocido el hecho de que, en tal caso, se producirán en cantidades, simultáneamente, propano, propileno, butano, buteno, butadieno y la denominada gasolina craqueada junto con la producción del etileno, y su equilibrio no siempre se emparejará a la demanda de estos subproductos y que se plantea inherentemente el problema de que, a menos que la utilización de estos subproductos sea promovida simultáneamente con el considerable incremento de la
- 10.- demanda de tales productos etilénicos tales como el polietileno, no será posible producir económicamente etileno.
- 15.-

- Con el fin de resolver este problema, el rendimiento de etileno puede ser incrementado selectivamente más que el de los subproductos. Sin embargo, en tal caso, será necesario elevar
- 20.- la temperatura de reacción y acortar el tiempo de residencia. Es sabido que, en tal caso, los subproductos más pesados que el etileno decrecerán y, al mismo tiempo, el grado de rendimiento del etileno por paso a través del cracking térmico de la materia prima aumentará más del 40% a una temperatura alrededor de 1.000
- 25.- a 1.100°C durante un tiempo de residencia de 0,01 segundo. Sin embargo también es bien conocido el hecho de que, bajo tales condiciones, la subproducción de acetileno aumentará necesariamente. La presencia de acetileno no es conveniente en las fases de refinado y separado del etileno por un procedimiento de en-
- 30.- friamiento profundo. Convencionalmente, se ha extraído una lige-



ra cantidad de acetileno por hidrogenación catalítica. Sin embargo, cuando la cantidad de la subproducción de acetileno es grande, no será económico hidrogenar el acetileno. La economía de la producción de etileno bajo tales condiciones será más bien influida por la altura de la valoración del acetileno con una alta reactividad química.

Por otra parte, el cloruro de vinilo que es uno de los derivados principales del acetileno es un producto muy importante como un monómero de un cloruro de polivinilo. Sin embargo, al producirlo, se ha practicado (1) un método por la reacción de adición catalítica de acetileno y cloruro de hidrógeno, (2) un método por medio del cracking térmico de dicloroetano como intermedio obtenido por la reacción de adición del etileno y cloro, o (3) un denominado método oxiclорurante de obtención de cloruro de vinilo haciendo reaccionar catalíticamente al etileno y al cloruro de hidrógeno en presencia de oxígeno, o una combinación de estos métodos.

Aquí, en el método (2), el cloruro de hidrógeno será subproducido junto con el cloruro de vinilo y por lo tanto tendrá que ser utilizado en alguna forma. Habitualmente se realiza por medio de una combinación con el método (1) o (3). Pero el procedimiento será mucho más complicado que el método (1), el coste del equipo y la energía requerida será más alto, el número de fases aumentará y, por lo tanto, el consumo de materia prima será mayor. El método (3) lleva inherente un problema del peligro y la corrosión por el uso del O_2 . Después de todo, es evidente que el método (1) es el más sencillo y puede ser el más económico, como proceso.

Además, en el método (1), como se utiliza Cl_2 efectivamente en otro campo lo mismo que en el método (3), hay también la



65.- economía de que el cloruro de hidrógeno subproducido que puede ser valorado barato, puede ser utilizado como fuente de cloro. Así, aunque el método (1) es excelente como procedimiento, cuando la economía total de la producción de cloruro de vinilo es comparada, el mismo no siempre resulta hoy excelente ya que comparando el etileno y el acetileno como fuente de hidrocarburo, se hallará que, en el caso de obtenerlos individualmente, el acetileno será más costoso.

70.- Esta es la razón por la que, en el caso de obtener acetileno por el cracking térmico de dicho hidrocarburo como fracción de petróleo, se necesitará una temperatura más alta que en el caso de obtener etileno y, por lo tanto la eficacia térmica será tan baja y también el rendimiento por paso a través del cracking térmico será tan bajo, que la energía requerida será alta y el metano, H_2 y carbono ocuparán la mayor parte de los subproductos.

80.- Sin embargo, ahora, cuando el producto principal no se limita sólo a acetileno sino a acetileno y etileno producidos juntos, o se obtiene el acetileno más bien como subproducto en el momento de producir el etileno, las circunstancias serán completamente diferentes.

85.- El tipo total de rendimiento del acetileno y el etileno por paso a través del cracking térmico será máximo cuando la razón de producción del etileno a acetileno sea 1 a 10: 1 o, específicamente 2 a 5: 1 en que el tipo total de rendimiento del etileno y el acetileno sobre el hidrocarburo materia prima podrá alcanzar del 50 al 60%.

90.- Por lo tanto, aunque la energía requerida incrementa debido a la subproducción de acetileno, será compensada por el incremento del rendimiento total por paso. Después de todo, la energía



requerida por cantidad de unidad de la mezcla de etileno y acetileno se reducirá más bien a ser menor que en el caso del etileno solamente.

Con referencia a este hecho, le ilustraremos a continuación
95.- con referencia al dibujo que acompaña, en el cual la figura muestra las relaciones del rendimiento total de la mezcla de etileno y acetileno y propileno obtenidos por el cracking térmico del nafta de petróleo como materia prima y la energía requerida para dar una cantidad fija de la mezcla de etileno y acetileno con
100.- la razón de producción de etileno a acetileno. Según esta figura, la mencionada energía muestra el mínimo de razón de producción de etileno/acetileno como de 3 a 5: 1.

En el gráfico A) es el rendimiento de acetileno y etileno;
B) energía requerida para crackear un Kg. de acetileno y etileno;
105.- C) rendimiento de propileno; D) energía requerida para dar un Kg. de acetileno y etileno por cada cracking de nafta (K CAL./KG.); E) rendimiento de hidrocarburo sobre la nafta materia prima (% por peso); y F) etileno/acetileno (proporción de peso).

Por lo tanto, el acetileno y el etileno así obtenidos son
110.- más baratos con respecto a la energía y el procedimiento de producción de cloruro de vinilo por el método (1) arriba mencionado utilizando este acetileno puede ser más económico.

Así hemos llegado a descubrir un procedimiento mediante el cual se pueden producir etileno y cloruro de vinilo más económicamente y con simultaneidad produciendo etileno con el más alto
115.- rendimiento total de etileno y acetileno y utilizando este acetileno subproducido como fuente de hidrocarburo para producir cloruro de vinilo haciéndolo reaccionar directamente con cloruro de hidrógeno y después realizando la separación del cloruro de
120.- vinilo producido combinado con la separación de enfriado profundo



del etileno.

Los pasos respectivos del presente invento serán explicados a su vez en lo que sigue.

125.- En primer lugar, un hidrocarburo tal como una fracción de petróleo se crackea técnicamente para producir una mezcla gaseosa conteniendo acetileno y etileno.

130.- Según se muestra en la figura, cuando la razón de producción de etileno a acetileno es menor de 1:1, no solo no será mejorada con respecto a la energía sino que el rendimiento de acetileno será demasiado pequeño y, al mismo tiempo, la subproducción de propileno y otras sustancias más altas aumentará.

Por lo tanto, la razón de producción etileno/acetileno más preferible para el procedimiento de conformidad con el presente invento es 1 a 10: 1 o, específicamente 2 a 5: 1.

135.- Como método de producir una mezcla gaseosa conteniendo etileno y acetileno en tal razón, puede ser adoptado el sistema de crackeo térmico bien conocido como método de crackeo térmico en una gama de temperatura relativamente alta como, por ejemplo, un horno regenerativo Wullf, un sistema denominado de crackeo de llama utilizando llamas de combustión perfecta como medio de calentamiento, o un sistema de crackeo utilizando vapor recalentado como medio de caldeo. Aquí, con el fin de realizar el procedimiento de refinado del gas de manera más económica, es preferible que no haya contenido dióxido de carbono en la mezcla gaseosa. Por lo tanto, el más económico es un sistema de crackeo térmico utilizando vapor recalentado a alta temperatura o cualquier cuerpo regenerativo sólido como medio de calentamiento.

140.- El gas producido por la reacción se apaga para impedir la descomposición del acetileno producido, y se comprime después de haberse extraído del mismo el carbón y el alquitrán.

145.-

150.-



En tal caso, cuanta más cercana sea la presión del gas comprimido a la requerida en las fases de refinado y separación del etileno en la fase final, más económico resultará el procedimiento. Los hidrocarburos relativamente pesados que contienen sustancias aromáticas en la mezcla gaseosa se extraen por enfriamiento, condensación o absorción y después se extrae el acetileno más alto. Como el acetileno más alto envenenará el catalizador sintetizador del cloruro de vinilo, debe ser extraído por un método bien conocido como el de absorción con queroseno.

Además, en caso de que la mezcla gaseosa contenga dióxido de carbono, será peligrosa la separación por enfriamiento profundo en la fase subsiguiente, por lo que será extraído mejor aquí.

El gas refinado conteniendo acetileno y etileno diluidos se mezcla con la cantidad necesaria de cloruro de hidrógeno anhidroso, y se introduce en un aparato sintetizador cargado con un catalizador para que reaccione a una temperatura de reacción de 130 a 200°C bajo una presión absoluta de 10 a 30 atmósferas.

Cuando la síntesis del cloruro de vinilo se va a realizar bajo tan elevada presión, puede elevarse la presión parcial del acetileno, el tamaño del aparato de reacción puede ser más pequeño y, al mismo tiempo, la vida del catalizador puede prolongarse. Al mismo tiempo, puede convertirse en innecesaria o reducirse la operación de compresión del gas de procedimiento para los pasos subsiguientes de refinado y separación del etileno.

Puede adoptarse cualquier tipo de aparato de enfriado profundo y separación para el cloruro de vinilo y el etileno. Sin embargo, es necesario utilizar un aparato que comprenda un dis-



positivo rectificador de forma que pueda ser posible no sólo licuar y separar el cloruro de vinilo sino también separar finalmente etileno de una alta pureza. Además, el gas de procedimiento se lava mejor con agua y un álcali cáustico y se seca antes del tratamiento de enfriamiento profundo para eliminar el cloruro de hidrógeno residual no reaccionado y los aldehídos subproducidos.

Los hidrocarburos subproducidos con un punto de ebullición más alto que el del etano y el propileno se separan en éste aparato de tratamiento por enfriamiento profundo. Los hidrocarburos con un punto de ebullición más alto que el del propileno pueden ser separados simultáneamente en el paso anterior de extracción del acetileno más alto.

De cualquier forma están presentes en una pequeña cantidad y pueden ser reutilizados como parte del material a craquear térmicamente en el aparato de cracking térmico, o pueden ser utilizados como combustible.

Además, una parte del gas ligero separado conteniendo metano, hidrógeno y monóxido de carbono puede ser hecho circular y utilizado como combustible para el cracking térmico.

El presente invento queda ilustrado en el siguiente ejemplo que no limita la finalidad del mismo:

Se utilizaron como combustible 14,2 m³/hora de un gas combustible consistente en una mezcla gaseosa de 3,9 m³/hora de metano, 8,6 m³/hora de hidrógeno y 1,7 m³/hora de monóxido de carbono, y se quemaron con 65 m³/hora de aire precalentado a 300°C en un horno regenerativo cargado con refractarios tales como circonio y alúmina. Los refractarios del horno fueron calentados a una temperatura máxima de 2.100°C. A continuación se introdujeron 60 Kg/hora de vapor bajo una presión absoluta de



3 atmósferas en el horno de regeneración así calentado, y el combustible se quemó conmutando alternativamente, a intervalos de 5 minutos, 2 hornos regenerativos del tipo calentado a una temperatura de 2.000°C. El vapor fué calentado así alternativamente para preparar de manera continua 60 Kg/hora de vapor a una temperatura de 2.000°C bajo una presión de 2 atmósferas. El vapor así preparado fué introducido en un reactor de cracking térmico a través de un tubo conductor forrado con refractario. En este vapor de alta temperatura se inyectaron 25,5 Kg/hora de nafta de Kuwait de un punto de ebullición dentro de la gama de 30 a 140°C precalentado a 500°C, a un ritmo de unos 17,5 Kg/hora y se enfrió a 100°C inyectando agua después de un tiempo de reacción de 6/1.000 de segundo para obtener 37,8 m³/hora de gas craqueado de la composición que se indica en la tabla 1.

225.-

TABLA 1

<u>PRODUCTOS DE GAS</u>	<u>PESO EN KG.</u>	<u>PORCENTAJE POR VOLUMEN</u>
Metano	5,07	19,1
Acetileno	4,44	10,4
Etileno	10,10	22,0
230.- Etano	0,17	0,3
Hidrocarburos más altos del propileno	21,6	3,7
Monóxidos de carbono	0,22	0,5
Dióxido de carbono	0,00	0,0
Hidrógeno	1,43	43,8
235.- Nitrógeno	0,10	0,2
Total	23,69	100,0
Sustancia alquitranosa	1,91	

Este gas craqueado era lavable con agua, tenía los alquitranes extraídos en el colector de polvo de Cottrell, se comprimió después a 13 atmósferas, se enfrió a menos de 30°C con un enfria-

240.-



dor indirecto, tenía los hidrocarburos aromáticos recuperados y extraídos y se lavó después con queroseno enfriado a -30°C a 100 lts/hora en una torre de rectificación de relleno, para tener los hidrocarburos más altos que el propileno absorbido.

245.- En la parte superior de la torre la concentración de propileno era de 100 p.p.m. y la del acetileno más alto era menos de 10 p.p.m.

Al regenerar el queroseno, se introdujo un gas nitrógeno mientras era calentado, para hacer más fácil la descarga del acetileno más alto.

250.-

La mezcla gaseosa así obtenida fué precalentada a 120°C , tenía 6,67 Kg/hora de cloruro de hidrógeno anhidroso comprimido a 14 atmósferas mezclado y fué introducido en un aparato sintetizador de cloruro de vinilo. El aparato sintetizador

255.-

fué cargado con carbón activo con cloruro de mercurio absorbido. Mientras al aparato era enfriado en el exterior a una temperatura fija con agua hirviendo, el gas de reacción mencionado fué hecho reaccionar a una temperatura de 150° . El gas de reacción producido fué lavado con agua y una solución álcali cáustica,

260.-

se le extrajeron los aldehídos que eran subproductos solubles en agua y el cloruro de hidrógeno residual, y se secó para obtener $35,6 \text{ m}^3/\text{hora}$ de una mezcla gaseosa de la composición que se indica en la tabla 2.

TABLA 2

265.-

<u>COMPUESTO</u>	<u>PORCENTAJE POR VOLUMEN</u>
Cloruro de vinilo	10,75
Metano	19,80
Acetileno	0,05
Etileno	22,80
Etano	0,31

270.-



Hidrógeno	45,56
Monóxido de carbono	0,52
Nitrógeno	0,21
Cloruro de hidrógeno	Rastros

- 275.- La mezcla gaseosa así obtenida fué comprimida de nuevo a 30 atmósferas con un compresor y después se enfrió a - 50°C por intercambio de calor y refrigeración de propileno para recuperar el cloruro de vinilo en el estado de un condensado. A continuación se separaron primero los gases CH₄, CO y H₂ a una temperatura superior de torre de - 156°C en una torre desmetanizadora con un aparato de separación de enfriamiento profundo, utilizando un ciclo de nitrógeno como refrigerante. Se separó el 99,8% de etileno del líquido en el fondo de la torre a una temperatura superior en torre de - 99°C en la torre rectificadora de etileno siguiente. El líquido del fondo de la torre se componía principalmente de etano y fué reutilizado como parte de la materia prima para hacer crackear en el horno de cracking térmico, después del intercambio de calor. La tracción de cloruro de vinilo así obtenida tenía la composición que se indica en la tabla 3.
- 280.-
- 285.-
- 290.-

TABLA 3

	<u>COMPUESTO</u>	<u>PORCENTAJE MOL</u>
	Cloruro de vinilo	92,2
	Metano	0,8
295.-	Acetileno	0,2
Eti	Etileno	4,3
	Propileno	0,1
	Hidrógeno	0,8
	Nitrógeno	0,6
300.-	Monóxido de carbono	1,0



La composición del etileno refinado era según se indica en la tabla 4, y el rendimiento del etileno refinado fué de 10,0 Kg/hora.

TABLA 4

<u>305.-</u>	<u>COMPUESTO</u>	<u>PORCENTAJE MOL.</u>
	Etileno	99,8
	Metano	0,12
	Propileno	0,08
	Acetileno	menos de,10 p.p.m.

310.- El cloruro de vinilo de dicha composición, según se muestra en la tabla 3, fué separado de gases de bajo punto de ebullición tales como metano, acetileno, etileno, hidrógeno, nitrógeno, monóxido de carbono y propileno y se recuperó primero en una torre de destilación mantenida bajo presión de 6 atmósferas

315.- y después se rectificó en una torre de destilación mantenida bajo presión de 5 atmósferas para separar una fracción con un punto de ebullición más alto. Así, se obtuvo un cloruro de vinilo refinado al ritmo de 10,5 Kg/hora.

320.- Por otro lado, una parte de la mezcla gaseosa separada de metano, hidrógeno y monóxido de carbono se utilizó como combustible para calentar un recalentador para vapor a alta temperatura para el cracking térmico.

- - - - -



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

- 1*).- "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR DE MANERA SIMULTANEA
325.- CLORURO DE VINILO Y ETILENO" caracterizado por iniciarse a
partir de mezcla gaseosa conteniendo etileno y acetileno en
la razón de 1 a 10: 1 o, preferiblemente 2 a 5: 1, y que se
obtiene por el craqueo térmico de un hidrocarburo tal como
una fracción de petróleo, comprimiendo a continuación la mez-
330.- cla gaseosa a 10 a 30 atmósferas, extrayendo y recuperando
compuestos aromáticos y acetilenos más altos: por enfriamiento,
condensación o absorción con un disolvente, extrayendo después
el dióxido de carbono si está contenido en la mezcla gaseosa,
haciendo después reaccionar a la mezcla gaseosa con cloruro de
335.- hidrógeno anhidroso bajo una presión elevada utilizando un ca-
talizador de forma que solamente pueda ser convertido selecti-
vamente en cloruro de vinilo el acetileno de la mezcla gaseosa,
recomprimiendo el gas producido por la reacción si es neces-
ario, introduciéndolo después en un aparato separador de tipo
340.- de enfriamiento profundo, separando primero el cloruro de vi-
nilo y otras partes de alto punto de ebullición como un líqui-
do y después separando y refinando el etileno.

2*).- "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR DE MANERA SIMULTANEA
CLORURO DE VINILO Y ETILENO".

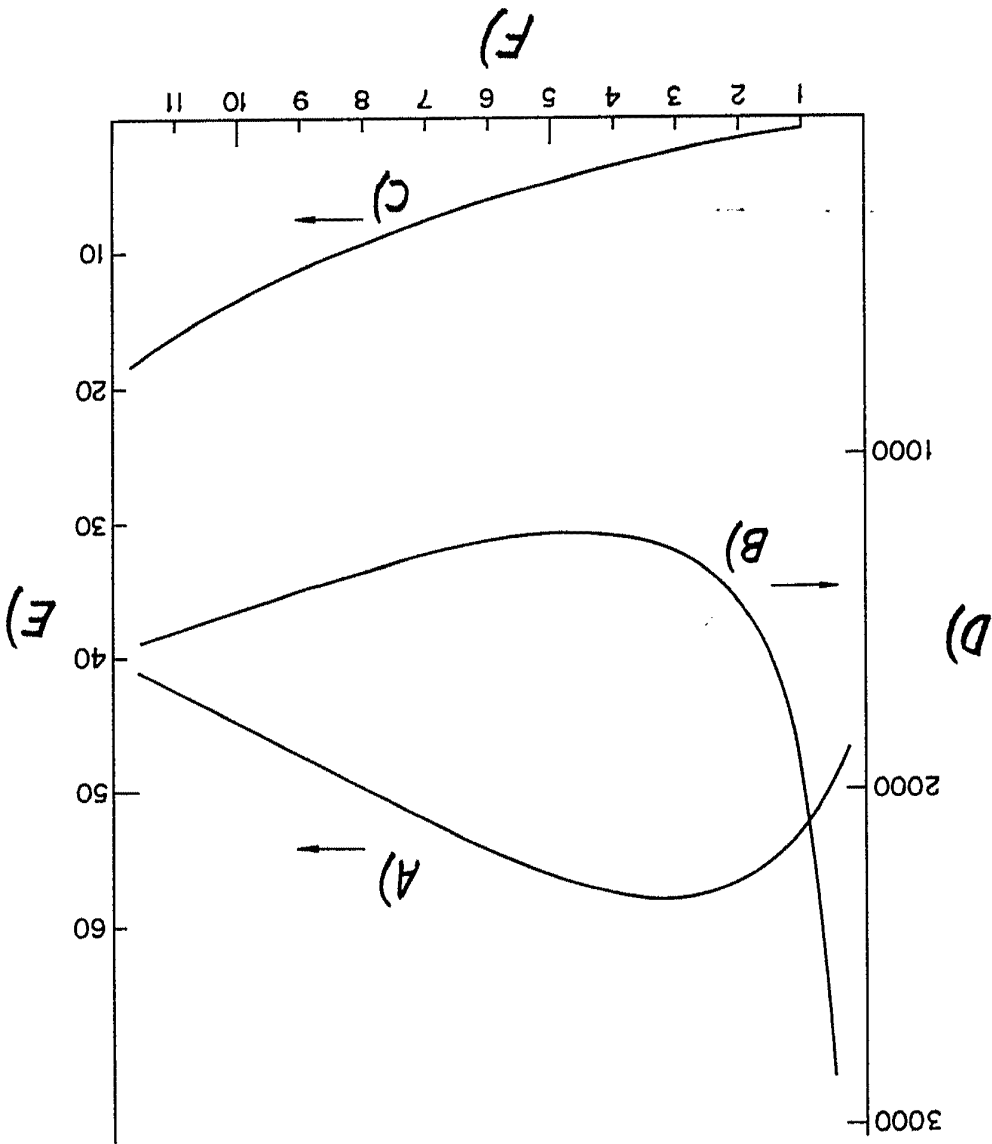
La presente memoria descriptiva consta de trece hojas fo-
liadas y mecanografiadas por una sola cara, componiendo un to-
tal de trescientas cuarenta y siete líneas, incluidas éstas.

Madrid, 10 de Abril de 1.968.-

JOSE M. TORO
R.P.

ESCALA VARIABLE

Madrid 10 de Abril de 1968
F.A.



352.660

Kureha Kagaku Kagyo Kabushiki Kaisha
HOJA UNICA

352.660