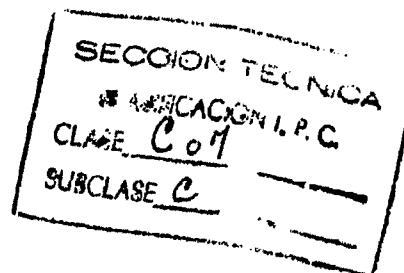




370224



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

por "METODO DE PURIFICAR DICLORURO ETILENICO BRUTO", a favor de la firma estadounidense THE B.F. GOODRICH COMPANY, residente en 277 Park Avenue, NEW YORK, (EE.UU).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El dicloruro etilénico crudo obtenido de la cloración directa de etileno se purifica mediante una absorción selectiva en la que el dicloruro etilénico puro es llevado a contacto con carbón activado para separar cloruro

5. (s) de hierro y opcionalmente, con ayuda de alumina activada, u otro desecante inorgánico para eliminar agua. El dicloruro etilénico resultante puede craquearse o deshidrohalogenarse para formar cloruro vinílico monómero.

10. Antiguamente, el dicloruro etilénico (1,2-dicloroetano o "EDC") de la cloración directa de





oxígeno (oxiclорación) para producir EDC; y todo el EDC resultante es "craqueado" o dehidroclorado bajo presión sobreatmosférica y temperaturas elevadas con todos los subproductos resultantes de cloruro de hidrógeno que son

5. reciclados hacia el precedente reactor de oxiclорación. Cuando se trabaja en la condición equilibrada, las materias primas solamente requeridas son etileno y cloro. Si es utilizable subproducto de cloruro de hidrógeno de

10. otras fuentes, puede alimentarse al procedimiento de oxiclорación con una reducción correspondiente en la cantidad de EDC requerida de la etapa de cloración directa.

En algunas instalaciones, el EDC crudo de la cloración directa se combina con EDC crudo de la etapa de oxiclорación y se purifica la corriente cruda combinada. Sin

15. embargo, las impurezas de los dos materiales EDC crudos son diferentes debido a las diferencias de procedimiento en los catalizadores, temperaturas, condiciones, reactivos etc., y el proceso de purificación combinado es y debe ser un compromiso no necesariamente óptimo para extraer las

20. impurezas que se originan con cada corriente de EDC crudo. Tales procedimientos de purificación combinados han sufrido problemas de obturación y ensuciado y el EDC resultante purificado imperfectamente se ha supuesto que ha sido la causa del comportamiento coquizante ensuciador y errático

25. del intercambiador de calor en los reactores de nivel inferior de craqueo del EDC. Es la naturaleza altamente interdependiente y entrelazada de esta serie de procedimientos



que requiere una purificación perfeccionada del EDC crudo obtenido a partir de la etapa de cloración directa.

- De acuerdo con esta invención, es encontrado que el EDC crudo de la cloración directa de etileno puede purificarse y hacerse suficientemente puro para uso en la
5. manufactura de cloruro vinílico al efectuar contacto del EDC crudo con carbón activado para extraer las impurezas de cloruro de hierro tal como cloruro férrico y, opcional-
10. mente como una segunda etapa con alumina activada para extraer agua. El cloruro férrico y otras impurezas de tipo cloruro de hierro están presentes inherentemente en el EDC de cloración directa debido al uso de reactores de
15. acero y aleaciones, conducciones, etc., y quizás asimismo debido al uso común de cloruro férrico como un catalizador en la cloración directa de etileno. Aún cuando el contenido de agua del dicloruro etilénico crudo de la etapa de cloración
20. directa es ordinariamente bajo, debe ser muy bajo (es decir de 1 a 10 ppm max.) antes de que el EDC pueda emplearse en la etapa de craqueo. El EDC crudo de este tipo contiene asimismo
25. pequeñas cantidades de un material alquitranoso. Todas estas impurezas son indeseables en la etapa de craqueo ya que no tienen otra razón que su contribución a la cantidad y complejidad de subproducto y al consiguiente incremento en la complejidad de las etapas de purificación del cloruro vinílico. Como se indicó anteriormente, las impurezas en el EDC se sospecha que son un factor en el ensuciado del intercambia-
- dor de calor y coquización incrementada y/o variable en los



reactores de craqueo.

La figura 1 es un esquema en bloque del equipo dispuesto para realizar el procedimiento de esta invención en una base continua.

5. La figura 2 es una gráfica que representa una isoterma de absorción para cloruro férrico extraído del EDC sobre carbón activado ("Columbia C X C", fabricado por Union Carbide Corporation).

10. La invención se describirá ahora en mayor detalle partiendo de una descripción de los dibujos. En la figura 1, el EDC de un reactor de cloración directa 10 se condensa y enfría en un estado líquido en un refrigerador condensador 11 y se almacena en un tanque de almacenado de EDC 12. Del tanque 12, el EDC es extraído por medio de la bomba 13
15. y pasa a una de dos torres de absorción similares 14 dispuestas con válvulas apropiadas para alternar el funcionamiento de apertura/cierre. El EDC entra en la parte superior de la torre de absorción 14 y fluye hacia abajo en ella a través de un primer lecho comprimido de carbón
20. activado y desde allí a través de un lecho comprimido de alumina activada. Es de observar que los dos lechos, están contenidos en una única torre con el lecho de carbón encima del lecho de alúmina. Si se desea emplear el flujo ascendente del EDC, debe invertirse la disposición de los lechos en la torre. Se prefiere el flujo hacia abajo, como
25. se muestra en la figura 1. Si se desea, puede emplearse columnas separadas dispuestas en serie para el carbón y



la alumina activados (ver ejemplo II). El EDC tratado es extraído del fondo de la torre de absorción a través de la conducción 15 a través de la cual pasa directamente a los tanques compensadores de EDC purificado, (no mostrado)

5. que preceden inmediatamente a los reactores de craqueo de EDC. El examen del EDC tratado muestra que ha sido decolorado.

- El tratamiento del EDC con carbón activado elimina muy eficientemente el cloruro férrico. Una libra de carbón activado en el lecho absorbedor puede tratar 10.000 libras de EDC crudo que contiene de 50 a 70 ppm (partes/peso/millón partes/peso) de cloruro férrico de forma que sea muy bajo en cloruro férrico residual. La referencia a la figura 2 de los dibujos mostrará que se alcanza un equilibrio de 20 a 40 partes/peso de cloruro férrico/100 partes/peso de carbono y que en 17 partes/peso de cloruro férrico/100 partes/peso de carbón, el afluyente contendrá solamente 6 ppm de cloruro férrico.
- 10.
- 15.

- Cuando se alcanza equilibrio, el cloruro férrico se descompondrá y alcanzará la alumina u otro desecante donde es absorbido preferencial y muy fuertemente (desorción y reemplazo de agua) por la alumina. La habilidad de la alumina para absorber agua es seriamente perjudicada, y en una cierta extensión, permanentemente, por el cloruro férrico. Por esta razón, los lechos absorbentes deben regenerarse antes de que cualquier cantidad significativa de cloruro férrico alcance el lecho de alumina para prevenir
- 20.
- 25.



la elución o reemplazo de cloruro férrico y/o otras impurezas inabsorbidas o desorbidas por el agua.

La alumina elimina muy eficientemente agua del EDC. Tanto como 80 volúmenes de lecho de EDC por volumen de alumina (aproximadamente 100 libras de EDC por libra de alumina) pueden secarse en un único paso de 21 ppm a aproximadamente 6 ppm de agua. El último valor puede ser elevado debido al muestreo y errores analíticos.

El procedimiento de regeneración es sencillo y eficiente. El flujo de crudo EDC se conecta a la otra torre de absorción 14 y la torre consumida se desconecta de la línea y se drena de todo el EDC líquido. Se introduce una purga de aire a la torre consumida a través de la conducción de aire 16 y se pasa hacia arriba a través de la torre y fuera de la torre a través de la conducción 17, El aire de purga cargado de EDC pasa a través de la conducción 17 o hacia el reactor de cloración directa 10 o hacia el condensador-refrigerador 11, según se desee, para recuperar vapores de EDC. Cuando se ha extraído todo el EDC de la torre, se corta la purga de aire y se introduce agua de lavado por la parte inferior de la torre consumida 14 a través de la conducción 18. El agua pasa hacia arriba a través de los lechos eluyendo cloruro férrico, alquitranes, etc., de ellos. El agua de lavado se purga hacia los colectores de agua residual y de ellos hacia el tratamiento de agua residual a través de la conducción 19. En este momento, se regenera el carbón activado y sola-



mente precisa secarse.

Cuando el agua de lavado muestra un contenido muy pequeño de cloruro férrico, se termina la introducción de agua de lavado y la torre se drena del agua líquida

5. a través de la conducción 18. En este momento, se introduce aire caliente calentado en el calentador 20 hacia la torre a través de la línea 16. Tal aire se calienta a una temperatura entre unos 350° y unos 600°F prefiriéndose de 400°F a 500°F. El aire regenerador se descarga directamente

10. a la atmósfera a través de la conducción de descarga 21. La introducción de aire regenerador se continua durante algunas horas (por ejemplo, 4 horas a 400°F) hasta que el lecho de alumina está completamente purgado de humedad. Tal tratamiento restablece la alumina a la eficiencia

15. 100% desecante. Un ciclo de funcionamiento típico para la totalidad del procedimiento es de 50 a 60 horas en servicio en la línea; 19 horas de regeneración; y 31 a 41 horas en vacío.

El procedimiento descrito es único por varias

20. razones. Primero, se emplea carbón activado en una marcha poco usual al separar un constituyente inorgánico de un líquido de un caracter altamente orgánico. Es absolutamente necesario, como se indicó anteriormente, extraer cloruro férrico del EDC antes de contactar el EDC con un

25. desecante ya que el cloruro férrico es absorbido muy fuertemente preferentemente por la mayoría de desecantes re-



- sultando en una reducción muy substancial en la facultad del desecante para absorber agua. Además, los desecantes inorgánicos tal como alumina activada, tamices moleculares, geles silíceos, etc., no dan fácilmente un cloruro férrico absorbido en el lavado de agua ya que incluso muestras
5. de agua lavada de tales desecantes pueden ser tratadas con ácido clorhídrico acuoso y se pueden extraer cantidades substanciales adicionales de hierro. Además el lavado ácido de tales desecantes es ineficiente ya que la alumina
10. lavada con agua y extraída con ácido, por ejemplo, contiene aun cantidades apreciables de hierro. La exposición continuada de desecantes a cloruro férrico conduce a la destrucción o deterioro de sus propiedades desecantes. El carbón activado es algo desusual entre los absorbentes en ser apto
15. para absorber cloruro férrico y dar un estado claramente exento en un simple lavado con agua. El ciclo de regeneración descrito restablece en forma efectivamente total la facultad del carbón activado para absorber cloruro férrico. El carbón activado regenerado de esta forma permanece apto
20. para reducir el contenido de cloruro férrico del EDC crudo de aproximadamente 50 ppm a la gama de 0-12 ppm.

Las torres absorbedoras y sus líneas asociadas expuestas a un medio ácido acuoso durante la regeneración deben construirse de preferencia de materiales resistentes

25. al ácido clorhídrico tal como titanio. Las propias torres pueden estar forradas de ladrillos.

El carbón activado para uso en el procedimiento



- de esta invención debe ser de la variedad de colorante dura, de alta superficie (elevada absorción) y de una medida apropiada y forma para la operación del lecho comprimido. Un carbón activado típico es "Columbia", grado CXC, fabricado por National Carbon Company (Union Carbide). Los carbones activados de este tipo general tienen áreas superficiales totales de aproximadamente 1000 ( $N_2$ , BET Method)  $M^2/g$  y un índice elevado de hierro de 900 o más. Los carbones activados de estos tipos son los preparados por sus fabricantes a partir de carbón vitaminoso finamente diluido combinado con ligantes apropiados.
- 5.
- 10.

- La alumina activada es del tipo usual empleada como desecantes. Un material adquirible comercialmente que se ha hallado satisfactorio en el método de esta invención es Alcoa Alumina F-1, un material adquirible como bolas de una dimensión de 1/8 pulgadas de diámetro y 1/4 pulgadas de diámetro.
- 15.

Los ejemplos específicos que siguen se proponen como ilustrativos y no como limitantes de la invención.

20. EJEMPLO I

- En este ejemplo, la elevada capacidad del carbón activado "Columbia CXC" se demuestra para el cloruro férrico. Muestras del carbón que pesan 1/16, 1/8, 1/4, 1 y 4 gramos cada una en la forma de pellets de 1/16 pulgada se sitúan cada una en 100 gramos de un EDC crudo que contiene 25 ppm de hierro como cloruro férrico y 0,16% peso de cloro. Los materiales combinados se sellan en un contenedor de vidrio,
- 25.



seco y se agitan continuamente en una máquina sacudidora. Después de 1 hora de contacto, el carbón se filtra y lo filtrado se analiza con respecto al hierro. Los resultados son como sigue:

	<u>1/16g</u>	<u>1/8g</u>	<u>1/4g</u>	<u>1g</u>	<u>4g</u>
5. Fe (Orig)-ppm:	25	25	25	25	25
Fe (Final)-"	15	8	3	0	0

\* Como hierro

10. Así de 1 a 4 gramos de carbón activado se muestran capaces de extraer completamente 25 ppm de hierro (como cloruro férrico) de 100 gramos de EDC crudo. La presencia de cloro residual parece no tener efecto sobre la absorción del hierro por el carbón.

EJEMPLO II

15. En este experimento, se emplean conectados en serie tres torres de absorción. Cada torre es aproximadamente de 5 pies de altura y aproximadamente 1 pulgada de diámetro. La primera torre se carga con aproximadamente una libra de carbón activado "Pittsburgh CAL" (Pittsburgh Activated Carbon Company, Pittsburgh, Pa.). Las columnas segunda y tercera

20. están cargadas cada una con cantidades similares de alumina ("Alcoa F-1"). Se hace fluir agua por el aparato y se seca por paso de aire calentado a 600°F durante seis horas a través de los lechos. El EDC crudo de la cloración directa pasa primero a través de la torre de carbón y luego a

25. través de las torres de alumina en serie. La relación de



flujo es aproximadamente de 0,5 galones por minuto por pie cuadrado de superficie de lecho o aproximadamente 1,5 galones por hora. Los datos, incluyendo los análisis original y final, se dan a continuación.

5.	Libras de EDC	H <sub>2</sub> O	Análisis FeCl <sub>3</sub> -
		(ppm)	(ppm)
	En el inicio		
	Alimentación	85	25
	Afluyente	8	0
10.	Después de 350 libras EDC alimentado		
	Alimentación	19	30
	Tanque de almacenado	9	0
15.	Después de 700 libras		
	Alimentación	10	25
	Afluyente	3	0
	Después de 1750 libras		
20.	Alimentación	14	40
	Afluyente	8	0

\* Como hierro.

25. Se muestra extracción muy eficiente de cloruro sódico y agua. Las torres anteriores muestran resultados similares después de un número de ciclos de absorción y regeneración por el método descrito.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran como no divulgadas ni practicadas en España, las siguientes reivindicaciones con prioridad de la demanda de patente U.S.A. serial nº 750.125 del 5 de Agosto de 1.968.

5. 1.- Método de purificar dicloruro etilénico bruto a partir de la cloración directa de etileno y que contiene cloruros de hierro, caracterizado porque comprende contacto efectivo del dicloruro etilénico bruto con carbón activado para absorber cloruros de hierro.
10. 2.- Método, según la reivindicación 1, caracterizado además por la etapa adicionada de regenerar el citado carbón activado al lavar primero el carbón activado con agua para separar los cloruros de hierro y segundo por insuflar con aire calentado desde unos 350º a unos 600ºF para extraer el agua del citado carbón activado.
15. 3.- Método según las reivindicaciones precedentes de purificar dicloruro etilénico bruto obtenido a partir de la cloración directa de etileno en presencia de un catalizador de cloruro férrico, caracterizado porque comprende  
20. contacto efectivo de tal dicloruro etilénico bruto sucesiva-



mente con, primero carbón, activado para absorber cloruro férrico y segundo con alumina activada para absorber agua.

- 4.- Método, según la reivindicación 3, caracterizado además en que el citado carbón activado y la citada alumina activada se lavan primero con agua para extraer los materiales absorbidos del dicloruro etilénico y luego se insufla aire calentado a una temperatura de aproximadamente 350° a aproximadamente 600°F para la reactivación.
- 5.

5.- Método de purificar dicloruro etilénico bruto.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 14 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara y acompañadas de los dibujos reglamentarios.

Madrid, a 4 de Agosto de 1.969

p.a.

P. P.

J. M. DE TORRES

Firmado: JOSE RODRIGUEZ

BE/7278

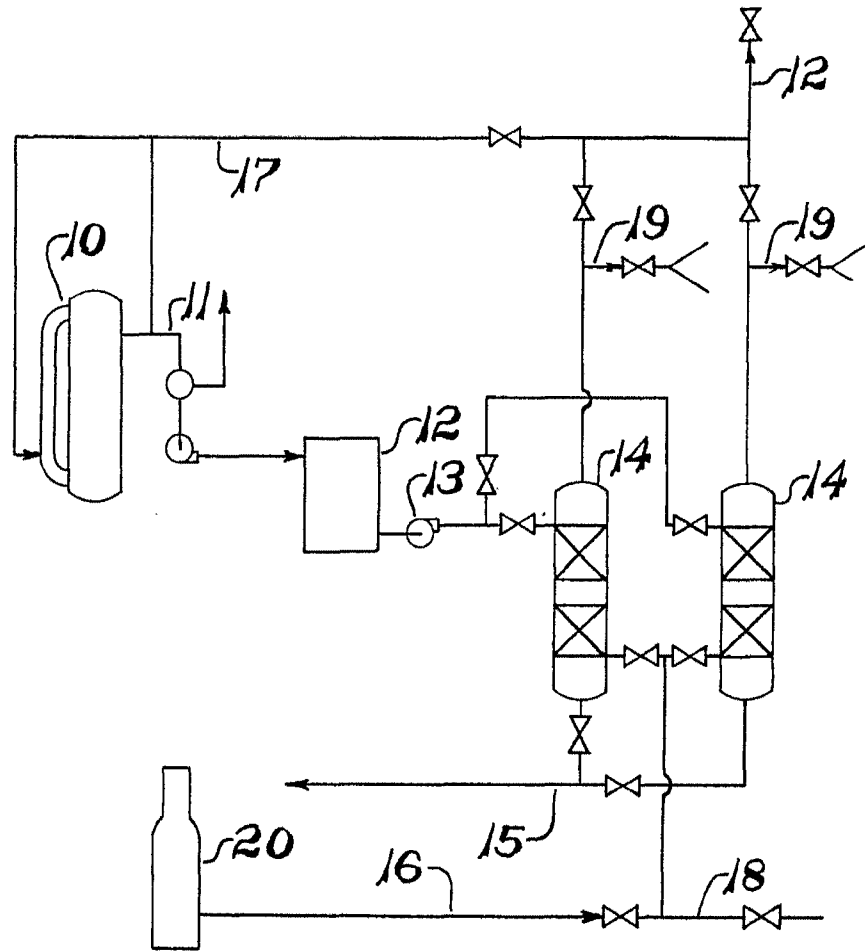


FIG. 1

Madrid, a 14 ABO. 1969  
p.a.

FIG. 1

84/7278

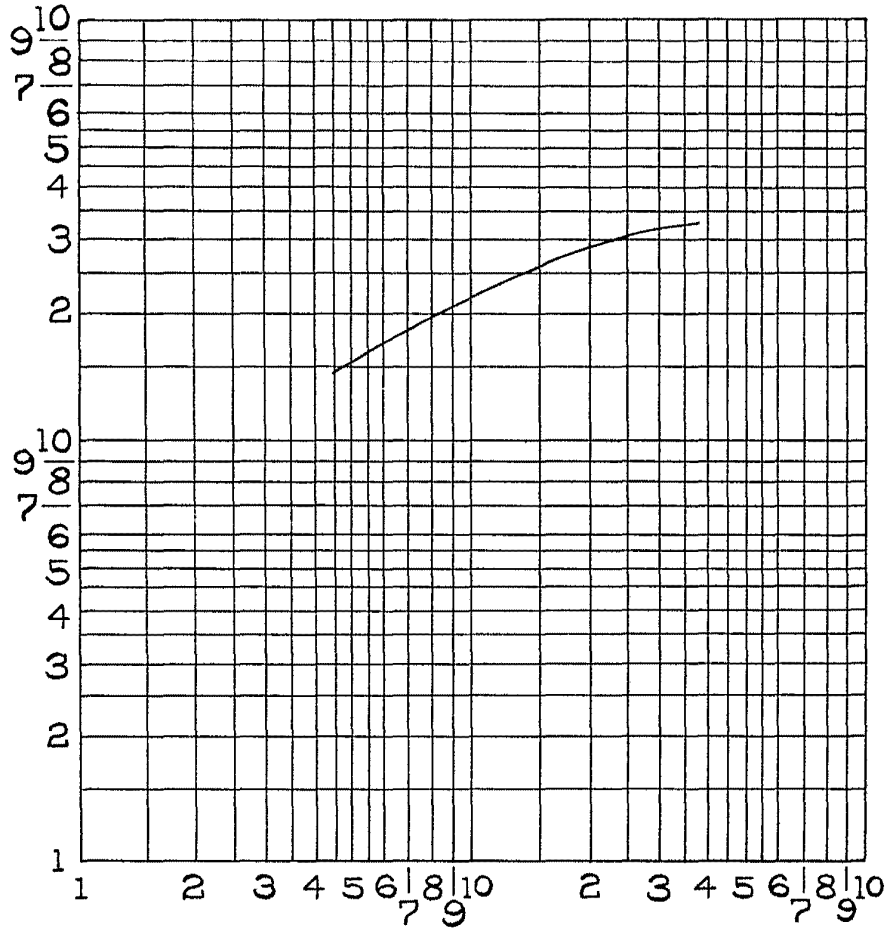


FIG. 2

Madrid, a 7 de Mayo de 1909  
p.a.

Patente de Invención