

1

376277



376277

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-07</u>
SUBCLASE <u>C</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

PATENTE DE INVENCION

DURACION : 20 AÑOS

OBJETO : "PROCEDIMIENTO DE PURIFICACION DE DICLORURO DE ETILENO"

-----

A favor de : STAUFFER CHEMICAL COMPANY

Domicilio : 299, Park Avenue - NEW YORK (USA)

Nacionalidad: NORTEAMERICANA

-----

Inventores : D. ROBERT PAUL OBRECHT, D. THOMAS CHING SHOU

DAO Y D. GILBERT EARL KLINGMAN

OoOoOoOoOoOoOoO



376277

16

La presente invención, tal como su enunciado indica, se refiere a un procedimiento de purificación de dicloruro de etileno, de acuerdo con la descripción que del mismo se realice, que ha de entenderse en su más amplio sentido y no restrictivamente.

5

Una separación-purificación del dicloruro de etileno residual procedente de materiales clorinados - al más elevado punto de ebullición que se encuentran - en la fracción de sedimentos de una columna de evaporación o eliminación de vapores pesados en una instalación monomérica de cloruro de vinilo, se realiza haciendo pasar la fracción de sedimentos a una zona de vaporización mantenida a una temperatura de aproximadamente - 112°C. La rica evaporación de dicloruro de etileno procedente de la zona de vaporización pasa después a una - columna de fraccionamiento mantenida a una temperatura - entre unos 87° y 117°C. La evaporación de la columna de fraccionamiento contiene dicloruro de etileno esencialmente libre de materiales clorinados al punto más alto de ebullición, así como alquitranes. Este dicloruro de etileno purificado de "alquitranes y carbón", y conteniendo sólo y principalmente una impureza de 1,1,2-tricloroetano, puede ser devuelto al sistema convencional de - proceso VCM de purificación-destilación que después separa esta corriente para producir dicloruro de etileno de -

10

15

20

25



376277

alta calidad para utilizarlo como alimentación de una unidad de pirólisis de dicloruro de etileno o para la producción de dicloruro de etileno vendible de alta-- calidad comercial.

30 El presente invento se refiere a la purifi-  
cación de mezclas de hidrocarburo clorinado, impure--  
zas y alquitranes a alto punto de ebullición. De mane  
ra más específica, este invento se refiere a la purifi  
cación de la fracción de sedimentos procedentes de  
35 la columna de evaporación en la destilación-purifica-  
ción de una instalación monomérica de cloruro de vini  
lo.

En una planta o instalación monómera de clo  
ruro de vinilo existen tres secciones de reacción -  
40 afines, relacionadas. En una sección, el etileno es -  
adición clorinada para producir, principalmente diclo  
furo de etileno. La segunda sección consiste de piro-  
lisis termal de dicloruro de etileno purificado que -  
da lugar a la producción de monómero de cloruro de 9  
45 vinilo y el coppproducto de ácido clorhídrico. La terce  
ra sección comprende una sección de oxiclорinación pa  
ra la reacción del sub-producto ácido clorhídrico --  
derivado de la segunda sección o ácido clorhídrico de  
otras fuentes con etileno para producir dicloruro de-  
50 etileno. El dicloruro de etileno producido por las -

376277



secciones de reacción primera y tercera anteriormente mencionadas es después purificado por medio de destilación fraccional y el dicloruro de etileno purificado es introducido en la sección de pirólisis.

55 El dicloruro de etileno bruto (o crudo) producido por adición de etileno, clorinación y (hasta un ligeramente mayor alcance) por oxiclорinación de etileno contiene una cantidad de impurezas a un bajo punto de ebullición, así como una cantidad de impurezas a un elevado punto de ebullición. Las impurezas de bajo punto de ebullición comprenden cloruro de etilo, 1,1-dicloroetano, cis y trans 1,2 dicloroetileno-cloroformo y tricloroetileno y se sacan como evaporación desde la primera columna de este sistema de purificación destilación de dicloruro de etileno. El producto de sedimentación de la columna de eliminación de vapores ligeros es entonces enviada a una columna de eliminación de vapores pesados en la cual el dicloruro de etileno purificado es sacado como producto de evaporación, mientras que los sedimentos de la columna de eliminación de vapores pesados (dependiendo del funcionamiento y el diseño) contiene cantidades variables de dicloruro de etileno residual y todas las impurezas de alto punto de ebullición, tales como: 1,1,2-tricloroetano, tetracloroetanos, pentacloroetano, varios

60

65

70

75



376277

6 F

dicloro y tricloro-butanos y butenos, y "alquitranes".

80 La literatura aparece poco clara respecto -  
del grado de interés por parte de los productores y de  
los investigadores, para sentirse optimistas respecto-  
de la recuperación de dicloruro de etileno, así como -  
de otras aprovechables impurezas de clorohidrocarburo  
existentes en los sedimentos de un sistema de columna-  
de evaporación de vapores pesados en un proceso de clo-  
ruro de vinilo.

85 Un objetivo de este invento es el mejorar y--  
perfeccionar la producción y rendimiento del dicloruro  
de etileno en la destilación purificación de dicloruro de  
etileno conteniendo las impurezas y alquitranes conven-  
cionales al más elevado punto de ebullición. Esta compo-  
90 sición está presente en la alimentación de una columna-  
de evaporación de vapores pesados normalmente encontra-  
da en el sistema de destilación, purificación de diclo-  
ruro de etileno de una instalación monomérica de cloru-  
ro de vinilo.

95 Otro de los objetivos es el de recuperar el -  
máximun posible de subproductos, o productos de desecho  
de una moderna instalación monomérica de cloruro de vi-  
nilo basado en etileno, cuyos subproductos son adecua--  
dos mediante reacción de perclorinación para producir -  
100  $CCl_4$  y  $C_2Cl_4$ .



376277

105 Otro objeto es el de preparar una adecuada alimentación de hidrocarburo clorinado para un proceso de perclorinación del tipo de anhídrido comercial procedentes de subproductos normalmente consumidos o gastados obtenidos y rechazados a través de un proceso monomérico de cloruro de vinilo (incluyendo oxiclорinación de etileno) basada y equilibrado totalmente en etileno.

110 Otro de los objetivos contemplados es recuperar una fracción concentrada, limpia de 1,1,2-tricloroetano para subsiguiente empleo químico, como, por ejemplo, la hidrolisis del 1,1,2-tricloroetano del mismo en cloruro de vinilideno (un producto útil que requiere solamente destilación purificación).

115 Y otro objetivo es el de perfeccionar las características de transferencia de calor a largo plazo del rehervidor asociado a la columna de evaporación pesada.

120 Todavía otro de los fines que se contempla es el de preparar una alimentación de hidrocarburo clorinado para utilizarlo en un proceso de perclorinación comercial, que tolera el agua, de subproductos consumidos normalmente obtenidos y rechazados o expulsados, desde y mediante un proceso moderno monomérico de cloruro de vinilo, basado totalmente en etileno.

125 Otro objeto más de este invento es el de separar o eliminar un porcentaje substancial de bis-(2-cloroetil) eter de los, por otra parte, productos útiles proce-



376277

dentés de una moderna instalación monomérica de cloruro de vinilo basado en etileno equilibrado.

130 Posteriores objetivos y ventajas del presente invento resultarán visibles para aquellos especialistas experimentados en el arte de la siguiente descripción y revelación.

135 Una corriente de material de sedimentación normal y continuamente se separa, se elimina, desde la columna de eliminación de vapores pesados o densos de un proceso de cloruro de vinilo. Esta corriente o chorro de gas - contiene de 10 hasta un máximo de 80 mol por ciento de - dicloruro de etileno, siendo el equilibrio, principalmen-- te 1,1,2-tricloroetano, tetracloroetanes, pentacloroetano, 140 butano-butenes clordinados y "alquitranes". En la práctica de este invento, el chorro de sedimentos se dirige hacia - una zona de vaporización, en la que los "alquitranes" no - volátiles salen de la zona como chorro líquido viscoso pe- ro libre, debido al 1,1,2-tricloroetano contenido en el - 145 mismo. El efluente vaporoso de la zona de vaporización con- teniendo dicloruro de etileno, 1,1,2-tricloroetano, tetra- cloroetanos y clorobutanos-butenes se hace pasar a una zo- na de destilación. La evaporación de la zona de destila-- ción contiene sesencialmente agua-blanca, dicloruro de - 150 etileno purificado, Este chorro se le hace que vuelva a -



376277

155 pasar el ciclo de alimentación y avance en la columna de  
eliminación de vapores pesados anteriormente mencionados  
para recuperar el dicloruro de etileno altamente purifi-  
cado que es adecuado, por ejemplo, para la pirólisis de-  
160 cloruro de vinilo y de ácido clorhídrico. Los desimentos  
de la zona de destilación contienen, principalmente, 1,1,  
2-tricloroetano y compuestos de hidrocarburo clordinado de  
mayor punto de ebullición, tales como 1,1,2,2- y 1,1,1,2-  
tetracloroetano, pentacloroetano, bis-dicloro dietil eter,  
165 y varios dicloro- y tricloro-butenes. Los sedimentos son-  
esencialmente limpios, claros y relativamente libres de ma-  
terias no-volátiles y "alquitranes". Estos sedimentos pro-  
porcionan la suficiente y adecuada alimentación a un proce-  
so de perclorinación del bis-(2-cloroetilo) éter. Un pro-  
170 ceso de perclorinación tolerante al agua es aquella que -  
condensa los productos que salen del reactor en una colum-  
na de contacto resistente al ácido en la que el agua, meze-  
cla en constante ebullición (22% por peso HCl, 78% por pe-  
so H<sub>2</sub>O) ácido clorhídrico o una mezcla de los dos es uti-  
lizado como el medio de enfriamiento para separar el cloru-  
175 ro de hidrógeno del vapor que sale de la zona de enfriado  
y para condensar el tetracloruro de carbono crudo y el per-  
cloroetileno.

175 Preferiblemente, los sedimentos de la zona de -  
destilación sufren posterior tratamiento para la separación



376277

6 FEB

180 de bis-(2-cloroetilo) éter. El producto clorinado median-  
te este tratamiento constituye alimentación adecuada, en-  
todo o en parte, para un proceso de perclorinación anhí-9  
drida. Por el término de proceso de perclorinación anhí-  
185 drida se entiende una reacción de perclorinación fase de-  
vapor, termal de hidrocarburos que tiene de 1 a e inclu-  
yendo 4 átomos de carbono y sus derivados parcialmente clo-  
rinados a una temperatura entre unos 450° a unos 650°C.  
Esta perclorinación se efectúa en la presencia de un exce-  
185 so de clorina, con o sin diluyente, tal como el tetraclo-  
ruro de carbono y  $C_2Cl_4$  tal como son los productos netos,  
principalmente,  $CCl_4$  y  $C_2Cl_4$  con formación de subproducto  
HCl.  $CCl_4$  y  $C_2Cl_4$  son después recuperados por medio de con-  
densación parcial en condiciones anhidridas.

190 Una vez que hemos descrito, en términos genera-  
les, el proceso del presente invento, nos referimos ahora  
a la figura que ilustra diagramáticamente, en elevación,  
una incorporación específica del proceso del presente in-  
vento.

195 Un líquido conteniendo dicloruro de etileno, 1,  
1,2-tricloroetano, tetracloroetanos, bis-(2-cloroetilo) -  
éter, pentacloroetano, y "alquitranes" es introducido, -  
vía línea 1, a la placa de alimentación de la columna 2 -  
de destilación de vapores pesados o densos. Una fuente -  
200 preferida de alimentación a la columna 2 es el sedimento  
de una columna de eliminación de vapores ligeros en un -



376277

proceso monómero de cloruro de vinilo. El dicloruro de etileno recuperado en la columna 21 de fraccionación de este sistema de purificación se hace que vuelva a pasar vía línea 27, a la columna 2 y se utiliza como parte de la alimentación. El calor de evaporización pasa en la línea 4 al condensador de reflujo 3. La condensación conteniendo dicloruro de etileno es recogida en el colector de reflujo 6. Una porción de este condensado es devuelto por vía línea 7 para suministrar reflujo en la columna 2 y el resto se saca por la línea 8.

Un chorro de líquido es recogido de la base de la columna 2 en la línea 9, que contiene esencialmente todas las impurezas a alto punto de ebullición, así como las diversas cantidades de dicloruro de etileno (mantiene el punto de ebullición del sedimento rebajado dependiendo de la presión de funcionamiento). Una porción del líquido es devuelto a la columna 2 vía línea 10, rehervidor 3, que proporciona el necesario recocido del sistema, y vía 11. Como vía de ejemplo, una temperatura de sedimento de 108°C se obtiene a una presión del sistema de 5 psig. en la base de la columna 2 para un sedimento con contenido típico de dicloruro de etileno de 50 mol por ciento. Una temperatura de sedimento de 130°C se obtiene en otra unidad funcionando a una presión de sedimento en una columna de 22 psig., utilizando una concentración de dicloruro de



376277

etileno de 60 mol de porcentaje. El líquido de la línea 12 fluye por gravedad a un proceso de depósito de compensación 13.

230 El material de la línea 14 es bombeado, por medio de la bomba 15, a través de la línea 16 a un evaporador de película delgada 17, el cual se mantiene ligeramente por encima de la presión atmosférica en procedimiento. Bajo la adecuada presión, se suministra vapor (ejemplo 100 psig.) a la camisa 18. El traspaso de calor a través de la pared del evaporador 17 vaporiza, preferentemente, de 80 a 95 por ciento de la alimentación que es eliminada por evaporación en la línea 20. El restante 235 5 a 20 por ciento de la alimentación está constituido por un líquido móvil conteniendo aproximadamente de 79-85 por 240 ciento de clorina y corrientemente mencionada como concentrado de "alquitrán". El concentrado de "alquitrán" es recogido en la línea 19. Este material puede ser incinerado para recuperación de los valores de clorina como ácido clorhídrico mediante combustión a altas temperaturas en un sistema de atomizador-quemador comercial. De 245 90 a, preferiblemente, 94 a 97 mole por ciento de dicloruro de etileno, 1,1,2-tricloroetano, tetracloroetanos y dicloro- y tricloro butano-btenes en la línea 16 salen de la zona de evaporación 17 como evaporación en la línea 20 saliendo solamente el suficiente dicloruro de 250



376277

etileno, 1,1-2tricloroetano, dicloro y tricloro butanos-  
butenes en el "alquitrán, línea 19, para que su paso sea  
libre.

255 El vapor de la evaporación, limpio, esencialmen-  
te libre de "alquitrán" es alimentado, (se hace pasar) a -  
la bandeja 15 de una columna 21 de fraccionación de placa  
de tamiz 30, que funcionando con vapor calentado en el -  
rehervidor 22 en condiciones adecuadas de relación de re-  
flujo proporciona aproximadamente un 98% de evaporación de  
260 dicloruro de etileno el cual es recogido en la línea 23.  
El vapor de evaporación se hace pasar por la línea 23 al -  
condensador de reflujo 24.

265 El condensado conteniendo dicloruro de etileno es  
recogido en el colector de reflujo 25. Una porción del con-  
densado se hace volver por la línea 26 para proporcionar  
reflujo en la columna 21 y el resto es recogido en la lí-  
nea 27 como líquido y se hace volver a pasar como parte  
de la alimentación a la antemencionada columna 2 para lo-  
270 gar la máxima recuperación eficaz de dicloruro de etile-  
no.

275 El chorro o corriente de sedimento 30, desde la  
columna 21, es recogido como líquido conteniendo aproxima-  
damente 75 a 85% 1,1,2-tricloroetano, pero conteniendo pe-  
queñas cantidades de tetracloroetanos, pentacloroetanos,--  
bis-(2-cloroetilo) éter y varios dicloro y triclorobutanos-



376277

280 butenes. Una porción del líquido en la línea 30 es de-  
vuelto a la columna 21 vía línea 28, rehervidor 22, que  
suministra el necesario punto de cocción para el sistema  
y línea 29. La corriente 31 es un chorro limpio que pue-  
de hacerse pasar después a través del intercambio de -  
calor (permutador térmico) 32 refrigerado por agua, que  
sale a una aproximada temperatura de agua de refrigera-  
ción en la línea 33. El líquido de la línea 33 es adecua-  
do para su empleo como alimentación de clorohidrocarburo  
285 a la válvula 34, vía línea 35, en su totalidad o en par-  
te, en un proceso de perclorinación que utiliza recupe-  
ración húmeda del ácido clorhídrico e hidrocarburos clo-  
rinados que salen de la zona de reacción de perclorina-  
ción. El líquido de la línea 33 puede ser un alimento -  
290 adecuado para un proceso de perclorinación anhídrida -  
haciendo pasar el líquido a través de la válvula 37.

La corriente (o chorro) de 2 a 20% de dicloru-  
ro de etileno, pero preferentemente de 2 a 5% de diclo-  
ruro de etileno pasa después a través de la válvula 37,  
295 vía línea 36, a una fuerte zona de contacto 39; como, -  
por ejemplo, una columna de pulsación, tanque(s) de ele-  
vado movimiento de agitación en serie, o un sistema de -  
derivación y bomba centrífuga de circulación. Por ejem-  
plo, a través de la línea 38, un volumen equivalente -  
300 (basado en la alimentación de hidrocarburo clorinado) -



6 FEB

376277

de ácido sulfúrico de 96% se añade a la zona 39. El contacto con la zona 39 debe ser suficiente para la eliminación de aproximadamente un 99.5% del bis-(2-cloroetilo) éter como el 2-sulfato de hidrógeno cloroetilo si la restante fase orgánica del clorohidrocarburo ha de ser utilizada en un proceso de perclorinación anhídrida. Después - el exceso, el sobrante desplazado de fases de ácido-orgánico de la zona de contacto 39 pasa a través de la línea 40 al separador de fase 41 que facilita el adecuado tiempo de sedimentación para decantación del rebose en la línea 43 que comprende una fase orgánica, clara, de clorohidrocarburo (esencialmente libre de 2-sulfato de hidrógeno de cloroetilo), y una corriente subterránea de fase - ácida consumida (libre de clorohidrocarbonos) en línea 42 conteniendo 2-sulfato de hidrógeno de cloroetilo.

Si el clorohidrocarburo destilado en la línea 33 ha de ser utilizado en un proceso de perclorinación entonces el material de la línea 33 no requiere ser tratado con ácido sulfúrico concentrado para eliminación de bis-(2-cloroetilo) éter, pero puede contener impurezas el Bis-(2-cloroetilo) éter y pasar directamente al sistema de - reacción como todo o parte de la alimentación de clorohidrocarburo a ese proceso para producción de tetracloruro de carbono y percloroetileno.

Las características del traspaso de calor a lar-



376277

330 go plazo del rehervidor 3 es considerablemente perfeccionado, permitiendo el que un contenido alto de dicloruro de etileno esté presente en la corriente 9. Los componentes de "alquitrán" presentes en la base de esta columna son sensibles al calor y la disminución de temperatura, subsiguiente a permitir un contenido superior de dicloruro de etileno en el efluente líquido así como la simultánea mejoría en la temperatura diferencial entre el calor medio del rehervidor, como el vapor y el líquido hirviente, permite un coeficiente superior de traspaso de calor que puede obtenerse en el rehervidor 3 durante más largo tiempo. El contenido de dicloruro de etileno en la corriente 9 se encuentra entre aproximadamente 10 y 90 mole por ciento y preferentemente, en aproximadamente un 50 un 80 mole por ciento (molécula-gramo por ciento).

335

340

Así pues, habiendo descrito el invento, en términos generales, con la descripción de una incorporación, hacemos ahora referencia a ejemplos específicos que han sido realizados de acuerdo con las técnicas del presente invento.

345

	<u>Molec. % por G.C.</u>
Dicloruro de etileno	41.3
Tricloroetileno	0.8
1,1,2-tricloroetano	47.4
350 1,2-Diclorobutano	1.6
1,3-Diclorobutano	2,2
1,1,1,2-Tetracloroetano	0.6



376277

6 FEB 1958

Molec. % por G.C.

	Monoclorobenceno y/o	
	1,3-dicloro-butene	0.4
355	1,1,2,2-Tetracloroetano	
	1,4-dicloro-butene	
	1,4-diclorobutano	1.2
	2,3,4-Tricloro-1-butene	0.1
	1,1,2-Triclorobutano	0.2
	bis-(2-cloroetilo) éter	0.3
360	1,3,4-Tricloro-1-butene	
	cis y trans	0.2
	(1,2,3-Triclorobutano)	
	pentacloroetano	0.5
	1,2,4-Tricloro-2-butene	0.6
	"Alquitranes" no volátiles	2.4

365 El material de sedimentación arriba mencionado se hizo pasar después por un evaporador de hoja de despeje fija, de película delgada, que se mantuvo ligeramente por encima de la presión atmosférica. Los sedimentos pasaron a un ritmo de aproximadamente 125 lbs/hora a una -

370 temperatura de unos 20°C. La temperatura de los sedimentos del evaporador fué de aproximadamente 112°C. El ritmo o velocidad del producto de evaporación fué de aproximadamente 120 lbs/hora, y la velocidad de separación fué de

375 aproximadamente 5 lbs/hora. Estas condiciones de funcionamiento proporcionaron una destilación vaporosa consis-



376277

6 FP

tente en el 96.6% de la alimentación. La evaporación destilada fué condensada con agua y, mediante análisis, se observó que consistía de:

		<u>Molec. % por G.C.</u>
380	Dicloruro de etileno	42.7
	Tricloroetileno	0.9
	1,1,2-Tricloroetano	48.9
	1,2-Diclorobutano	1.7
	1,3-Diclorobutano	2.4
385	1,1,1,2-Tetracloroetano	0.8
	Monoclorobenceno o 1,3-Dicloro-2-butene	0.3
	1,1,2,2-Tetracloroetano	
	1,4-Dicloro-2-butene	1.0
	1,4-Diclorobutano	
	2,3,4-Tricloro-1-butene	0.1
390	1,1,2-Triclorobutano	0.2
	Bis-(2-cloroetilo) éter	0.1
	1,3,4-Tricloro-1-butene cis y trans	0.2
	1,2,3-Triclorobutano	
	Pentacloroetano	0.3
395	1,2,4-Triclorobutano	0.1
	1,2,4-Tricloro-2-butene	0.3

El efluente líquido que salió del fondo del evaporador fué analizado como

400	Dicloruro de etileno	3.0
-----	----------------------	-----



376277

	Tricloroetileno	Vestigio
	1,1,2-Tricloroetano	5.3
	1,2-Ciclorobutano	0.3
	1,3-Diclorobutano	0.9
	1,1,1,2-Tetracloroetano	0.4
405	Monoclorobenceno	
	o 1,3-Dicloro-2-butene	0.2
	1,1,2,2-Tetracloroetano	1.9
	1,4-Dicloro-2-butene	
	1,4-Diclorobutano	
	2,3,4-Tricloro-1-butene	0.1
	1,1,2-Tricloro butano	1.2
410	Bis-(2-clorometilo) éter	2.8
	1,3,4-Tricloro-1-butene	
	cis y trans	0.6
	1,2,3-Triclorobutano	
	Pentacloroetano	2.8
	1,2,4-Triclorobutano	2.8
415	1,2,4-Tricloro-2-butene	7.3
	"Alquitranes" no volátiles	70.4 (por diferencia)

La evaporación condensada clarificada fué después llevada a la 15ª placa de una columna de destilación fraccional de treinta placas a la velocidad de 340 gm. - moles/horas. La temperatura de evaporación en la columna fué de 87°C y la temperatura de los sedimentos fué de 117°C. La razón de reflujo fué 2:1. El agua de refrigeración, fué llevada al condensador de evaporación a una temperatura de 17°C, mientras que el vapor llevado al reher-



376277

430 vidor lo gué a 75 psig. La velocidad del producto de evaporación fué de aproximadamente 149 gm. moles. (hora. Conforme a las condiciones del pote (olla o recipiente), 97,5 por ciento del dicloruro de etileno fué retirado como producto de evaporación, observándose la siguiente - composición:

Dicloruro de etileno	97.0 molec. %
Tricloroetileno	1.2
1,1,2-Tricloroetano	1.8

435 El antemencionado porcentaje de 97.0 molec, de fracción de dicloruro de etileno fué satisfactoriamente devuelto como alimentación a la columna de eliminación - de vapores pesados de dicloruro de etileno, proporcionando así una extraordinariamente alta y económica recupera-  
440 ción del dicloruro de etileno deseado.

EJEMPLO 2.

Este ejemplo presenta la aplicación de una purificación perfeccionada de dicloruro de etileno en una instalación comercial donde, además de los sedimentos normales de la columna de destilación de vapores pesados (den-  
445 sos) en el departamento o sección de purificación de dicloruro de etileno de una instalación monomérica de cloruro de vinilo, basada en el etileno y posiblemente conteniendo una instalación de oxiclорinación de etileno, estaban  
450 normalmente presentes otros diversos elementos (o corrien



376277

6 FEB 1958

455 tes) conteniendo dicloruro de etileno asociado con impurezas al más alto grado de ebullición., alquitranes y residuos no-volátiles que fueron conveniente y económicamente añadidos a la alimentación del sistema evaporador de película delgada para conseguir una mayor y total recuperación de dicloruro de etileno en la producción de monómero de cloruro de vinilo.

460 El evaporador de película delgada fué alimentado a una velocidad de 12.47 lb. molec(hora. La alimentación entró en una temperatura de 100°C y la temperatura del vapor de salida fué de 112°C, mientras que la temperatura del sedimento fué de 115°C. Un análisis de las corrientes presentó una pérdida mínima de dicloruro de etileno a través de este sistema de purificación.

465 Alimentación en el Evaporador de Película-Delgada

Relación de Componentes Clave solamente.

	Dicloruro de etileno	4.14 lb molec/hora
	Tricloroetileno	0.60
	1,1,2-Tricloroetano	5.31
470	Cloro C <sub>2</sub> 's y C <sub>4</sub> 's a diversos puntos de ebullición más altos	1.00
	Bis-(2-cloroetilo) éter	0.81
	Alquitranes y no-volátiles	<u>1.15</u>
		12.47

475 Evaporación procedente del Evaporador de Película-Delgada



376277

	Dicloruro de etileno	4.13 lb. molec/hora
	Tricloroetileno	0.06
	1,1,2-Tricloroetano	5.16
480	Cloro C <sub>2</sub> 's y C <sub>4</sub> 's a diversos puntos de ebullición más altos	0.95
	Bis-(2-cloroetilo) éter	<u>0.53</u>
		10.83

485 La evaporación procedente del evaporador de película-delgada fué llevado a la placa 15ª de una columna de fraccionamiento de 30 placas de criba, equipada con un condensador de evaporación y rehervidor de termosifón. La temperatura de la evaporación que salía del fraccionador fué de 87°C y el líquido entraba en el rehervidor a una temperatura de 117°C. El fraccionador estuvo funcionando a aproximadamente una presión atmosférica con vapor que era enviado al rehervidor a 75 psig. y el agua de refrigeración entraba en el condensador a 17°C.

490

Sedimentos del Evaporador de Película-Delgada

Relación de Componentes Clave solamente

495	Dicloruro de etileno	0.01 lb. molec/hora
	Tricloroetileno	-
	1,1,2-Tricloroetano	0.15
	Cloro C <sub>2</sub> 's y C <sub>4</sub> 's a diversos puntos de ebullición más altos	0.05
500	Bis-(2-cloroetilo) éter	0.28
	Alquitranes y no-volátiles	<u>1.15</u>
		1.64



376277

Evaporación procedente del Fraccionador

	Dicloruro de etileno	4.05 lb. molec/hora
	Tricloroetileno	0.06
	1,1,2-Tricloroetano	<u>0.08</u>
505		4.19

Corriente subterránea del Fraccionador

	Dicloruro de etileno	0.08 lb molec/hora
	Tricloroetileno	Vestigios
	1,1,2-Tricloroetano	5.08
510	Cloro C <sub>2</sub> 's y C <sub>4</sub> 's a diversos puntos de ebullición más altos	0.95
	Bis-(2-cloroetilo) éter	<u>0.53</u>
		6.64

EJEMPLO 3

515 Los sedimentos de la columna de evaporación de gases pesados, funcionando a una presión atmosférica con una temperatura del líquido sedimentario de 107°C. en el sistema de purificación de dicloruro de etileno de un proceso basado en etileno para producir dicloruro de etileno (y monómero de cloruro de vinilo) se observó que contiene:

	Dicloruro de etileno	4.14 lb. molec/hora
	Tricloroetileno	0.06 "
	1.1.2-Tricloroetano	5.31 "
525	Cloro C <sub>4</sub> 's	0.64 "
	Bis-(2-cloroetilo) éter	0.81 "
	Alquitranes y no-volátiles	<u>1.15</u> "
	Total	12.11 lb. molec/hora



6 FEB

376277

530 Este material fué metido en una "caldera de alquitrán" que puede ser descrita como una marmita o - caldera de agitar, cubierta, calentada por vapor indirecto, que tenía una capacidad para vaporizar continuamente en una columna de fraccionamiento el siguiente vapor:

	Cicloruro de etileno	4.00 lb. molec/hora
535	Tricloroetileno	0.06 "
	1,1,2-Tricloroetano	5.00 "
	Cloro C <sub>4</sub> 's	0.52 "
	Bis-(2-cloroetilo) éter	<u>0.52</u> "
	Total	10.10 lb. molec/hora

540 La "cáldera de alquitrán" fué accionada bajo a una presión de 3 psig. con una presión de vapor en la cubierta de 100 psig. La temperatura de la alimentación fué de 100°C y la evaporación tuvo una temperatura de - 105°C en tanto que la temperatura del sedimento fué de

545 112°C.

550 La columna de fraccionamiento de 1,1,2-tricloroetano dicloruro de etileno era una columna de bandeja de tamiz-múltiple, equipada con rehervidor y condensador de evaporación proporcionando una razón de reflujo mínimo de 1.5 veces, basado en 1,2-dicloroetano y 1,1,2-tricloroetano como componentes clave. Cuando la "cáldera de alquitrán" y la columna de fraccionamiento alcanzaron - condiciones de estado firme (retiradas constantes), los-



376277

6 FEB

análisis de las corrientes y chorros dieron los siguientes resultados:

555

Efluente líquido de la Caldera de Alquitrán

Dicloruro de etileno	0.14 lb. molec/hora	
Tricloroetileno	Vestigios	"
1,1,2-Tricloroetano	0.31	"
Cloro C <sub>4</sub> 's	aprox.0.12	"
2-clorodietilo éter	0.29	"
Alquitranes y no-volátiles	<u>1.15</u>	"
	2.01	

560

Dicloruro de etileno 1,1,2-Tricloroetano-Producto de evaporación de la Columna de Fraccionamiento

565

Dicloruro de etileno	3.90 lb. molec/hora	
Tricloroetileno	0.04	"
1,1,2-Tricloroetano	0.15	"
Cloro C <sub>4</sub> 's	<u>0.22</u>	"
	4.31	

570

Dicloruro de etileno 1.1.2-Tricloroetano-Producto corriente subterránea de la Columna de Fraccionación.

575

Dicloruro de etileno	0.10 lb molec./hora	
Tricloroetileno	0.02	"
1,1,2-Tricloroetano	4.85	"
Cloro C <sub>4</sub> 's	0.30	"
2-Eter Clorodietilo	<u>0.50</u>	"
	5.79	



376277

580 La evaporación de la columna de fraccionación arriba mencionada fué llevada a la columna de eliminación de vapores pesados de un sistema convencional de purificación destilación de dicloruro de etileno como se observa y se encuentra en una instalación de cloruro de vinilo basada en etileno como materia prima.

585 La corriente subterránea de la "cáldera de alquitrán" era un líquido viscoso pero susceptible de bombeo, - que fué enviado a un incinerador para combustión para - (recuperable) HCl, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, o fué descartado.

590 Esto dió una recuperación eficiente de dicloruro de etileno con una pérdida mínima en los alquitranes - que quedaron:

EJEMPLO 4

595 Una composición, la misma que en el Ejemplo 3, fué introducida en un sistema de vaporización comprendiendo un pote ( o crisol) de centelleo con una temperatura de líquido de 112°C, una temperatura de vapor de 10°C y una presión de 3 psig., una bomba de circulación y un intercambiador de calor por vapor con una temperatura de entrada - de 112°C, una temperatura de salida de 120°C y una presión de 25psig.

600 En este sistema, el líquido fué bombeado a través del intercambiador de calor al crisol de centelleo. - Una válvula de control de presión en la línea entre el -



376277

6 FEB 1950

605

intercambiador y el crisol de centelleo fué colocada, de forma que no pudiera producirse ninguna clase de vaporización en el intercambiador calentado por vapor. La bomba centrífuga proporcionó una alta velocidad de circulación, de forma que se obtuvo un excelente coeficiente de traspaso de calor en el intercambiador de calor por vapor.

610

La temperatura del líquido circulante subió solamente 8 grados Centígrados al pasar a través de intercambiador, con la velocidad de circulación lo suficientemente alta de forma que la velocidad del vapor procedente del crisol de centelleo fuera:

615

Dicloruro de etileno	4. lb. ,olec/hora
Tricloroetileno	0.06 "
1,1,2-Tricloroetano	5.00 "
Cloro C <sub>4</sub> 's	0.52 "
Bis-(2-cloroetilo) éter	<u>0.50</u> "

620

Total 10.08 lb. molec/hora

Este capor fué llevado a una columna de fraccionamiento del mismo diseño que la del Ejemplo 3.

625

Una pequeña sangría o purga fué realizada continuamente desde el crisol de centelleo. Esta corriente tenía exactamente la misma composición y cantidad que el efluente líquido de la caldera de alquitrán del ejemplo 3.



376277

Así pues, puedo demostrarse que éste, bombeado a través del sistema de rehervidor, daba idénticos resultados con la caldera de agitar, cubierta, descrita en el ejemplo 3.

630

EJEMPLO 5

Este ejemplo trata de la extracción de  $H_2SO_4$  de bis-(2-cloroetilo) éter de los sedimentos de la columna de fraccionamiento de tricloroetano.

635

Una unidad de trabajo fué colocada, consistente en un tanque mezclador-batidor que estaba cubierto y con respiradero y paso a una torre de lavado de envases y una bomba circulante.

378 Litros de 96% de  $H_2SO_4$  fueron cargados en el depósito mezclador vacío.

640

378 Litros de los sedimentos de la columna de fraccionamiento de tricloroetano fueron después cargados en el contenido del 96%  $H_2SO_4$  del tanque mezclador.

645

Se hizo girar el dispositivo agitador y la bomba de circulación fué cebada y puesta en marcha. Aproximadamente unos 189 litros por minuto de una mezcla de 96%  $H_2SO_4$  y sedimentos se hizo circular por el sistema de reciclo de la bomba, en condiciones de buena mezcla de las dos fases líquidas en el depósito agitador.

650

Después de 30 minutos de la operación de circulación y mezcla, el dispositivo agitador y la bomba de circulación se cerraron. El contenido de la tubería de circulación y la bomba fueron vaciadas y devuelto al tanque o depósito de mezclado.



376277

655 Pasados 10 minutos del tiempo de sedimentación el 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> "parcialmente consumido" fué vaciado del depósito de mezclado y descartado.

Después 378 litros de 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fresco fueron cargados en los fondos de sedimentos residuales que quedaban en la marmita o caldera.

660 Se repitió el procedimiento de 30 minutos de - mezclado, seguido del retorno del contenido de la bomba de circulación y de la tubería al depósito de mezcla. El contenido del depósito de mezcla se dejó que se sedimentara durante un periodo de 30 minutos, se retiró la capa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dejando un claro cuerpo de sedimentos tratados.

665 Los datos siguientes son resultados pertinentes para los anteriores pasos o trabajos.

670 El análisis de los sedimentos antes del tratamiento con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y después de cada tratamiento fueron - como sigue:

Sedimentos de Hidrocarburo Clorinado de la Columna de -  
Fraccionamiento cargados en el Depósito de Mezclado

	Dicloruro de etileno	29.7 molec. %
	Tricloroetileno	0.2
675	1,1,2-Tricloroetano	46.6
	1,2-Diclorobutano	1.8
	1,3-Diclorobutano	4.2
	1,1,1,2-Tetracloroetano	0.5
	Monoclorobenceno y 1,3-Dicloro-2-buteno	0.4
680	1,1,2,2-Tetracloroetano 1,4-Dicloro-2-buteno 1,4-Diclorobutano	0.8



376277

685 Bis-(2-cloroetilo) éter 15.6  
Sedimentos de Hidrocarburo Clorinado de la Columna de Fraccionamiento después de la primera operación de Mezcla y Decantación de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

690 Bis-(2-cloroetilo) éter <100 ppm. vol. \*  
Sedimentos de Hidrocarburo Clorinado de la Columna de Fraccionamiento después de la segunda operación de Mezcla y Decantación de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Bis-(2-cloroetilo) éter <100 ppm. vol \*

\* = Límite de detección por medio de análisis de cromatografía de gases de conductividad térmica.

695 Descrita suficientemente la naturaleza de la presente invención, se hace constar expresamente que cualquier modificación de detalle que pudiera introducirse, se considerará incluida dentro de la misma, en tanto no altere sustancialmente sus características fundamentales.

700 Por último, se declaran de novedad y propia invención las siguientes

REIVINDICACIONES

705 1ª).- PROCEDIMIENTO DE PURIFICACION DE DICLORURO DE ETILENO, caracterizado esencialmente por proceder de materiales de hidrocarburo clorinado a un punto de ebullición relativamente superior, que comprende el paso de un líquido que contiene entre aproximadamente 10 y aproximadamente 80 moléculas por ciento de dicloruro de etileno,



376277

6

710 y conteniendo también material de hidrocarburo clorina-  
do a un punto de ebullición relativamente más elevado, a  
una zona de vaporización, manteniendo dicha zona de vapo-  
rización en condiciones de separar una corriente de vapor  
esencialmente libre de alquitrán conteniendo dicloruro de  
715 etileno procedente del material residual del alto punto de  
ebullición, pasando dicha corriente de vapor como alimen-  
tador a una zona de fraccionamiento mantenida en condicio-  
nes de separar una evaporación que comprende dicloruro de  
etileno purificado de una fracción de sedimentos,  
incluyendo un mayor porcentaje de 1,1,2-tricloroetano -  
y un pequeño porcentaje de hidrocarburo clorinado.

720 2ª).- PROCEDIMIENTO DE PURIFICACION DE DICLORU-  
RO DE ETILENO, según la reivindicación 1ª, caracterizado por  
por el hecho de que el líquido comprende la fracción de se-  
dimentos obtenida desde una columna de evaporación o eli-  
minación de vapores pesados así como una cantidad del cin-  
725 cuenta al ochenta por ciento de moléculas de dicloruro de  
etileno.

730 3ª).- PROCEDIMIENTO DE PURIFICACION DE DICLORU-  
RO DE ETILENO, según las reivindicaciones anteriores, caracte-  
rizado por el hecho de que la zona de vaporización com-  
prende una zona de evaporación de película delgada, en -  
tanto que la fracción de sedimentos de la zona de fraccio-  
namiento es puesta en contacto con ácido sulfúrico para -  
eliminar el bis-(2-cloroetilo) éter.

376277



735

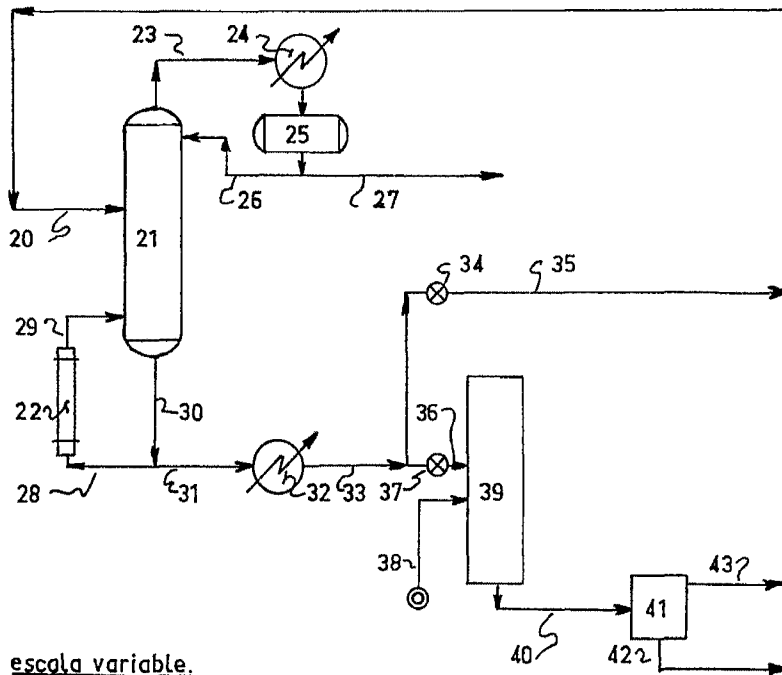
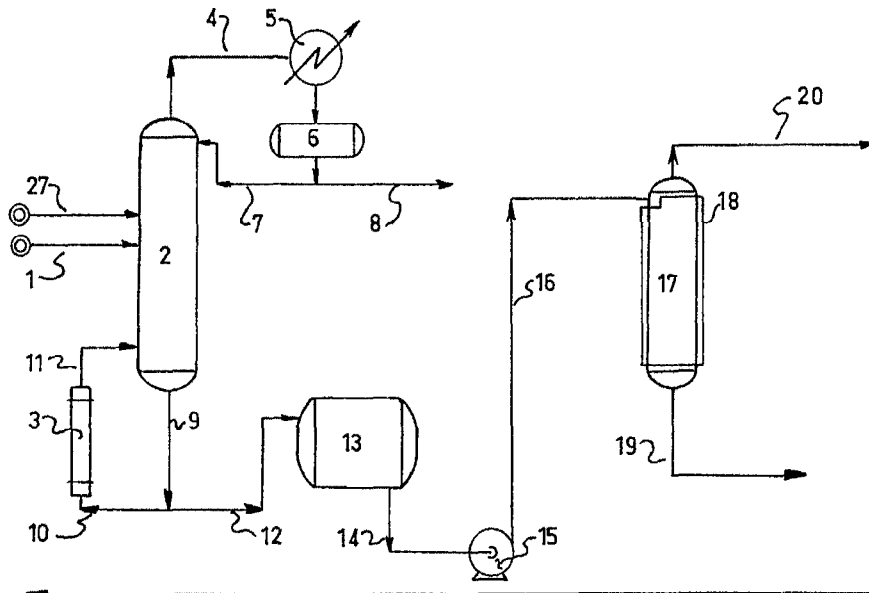
4ª).- PROCEDIMIENTO DE PURIFICACION DE DICLO  
RURO DE ETILENO.

Todo ello, tal y como queda expuesto en la presente memoria descriptiva que consta de treinta y una - hoja, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y a dos espacios y hoja de planos adjunta.

740

Madrid, 6 de Febrero 1.970

LUIS M.<sup>o</sup> DE ZUNZUNEGUI  
POR PODER



escala variable.

Madrid, feb. 1970.

INGENIERO DE QUÍMICA

*[Handwritten signature]*