

409297



409297

Int. Cl.: C07C

MEMORIA DESCRIPTIVA

PATENTE DE INVENCION

DURACION: 20 AÑOS

OBJETO: PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE COMPUESTOS ORGANICOS CLORINADOS CONTENIENDO DOS O MAS ATOMOS DE CARBON"

A favor de: STAUFFER CHEMICAL COMPANY

Domicilio: 299 Park Avenue, NEW YORK, N.Y. (U.S.A.)

Nacionalidad: NORTEAMERICANA

Inventor: ROBERT PAUL OBRECHT

-. - . - . - . - . - . -

409297

- 2 -

5



5

La presente invención, tal como su enunciado indica, se refiere a un procedimiento para la purificación de compuestos orgánicos clorinados conteniendo dos o más átomos de carbón, según la descripción que de la misma se realice, que ha de entenderse en su más amplio sentido y no restrictivamente.

10

Muchos procedimientos comerciales para la clorinación de los compuestos orgánicos, conteniendo dos o más átomos de carbono, producen un producto crudo, refrigerado que puede contener cantidades variables de impurezas, tales como otros compuestos clorinados, agua, HCl y cloro disuelto. En la mayoría de los procesos, las impurezas inorgánicas son eliminadas del producto mediante el adecuado lavado del crudo, corriente de producto refrigerado con un medio acuoso, decantando o trasegando la fase acuosa y después lavando la fase del producto orgánico con solución acuosa alcalina diluida, seguida del decantado o trasegado del medio acuoso alcalino.

15

20

Los hidrocarburos clorinados de dos o más átomos de carbono, tales como los compuestos de cloroalquilo; o cloroalqueno conteniendo de 2 a 10 átomos de carbono, resultan total y comunmente purificados mediante tal procedimiento. La corriente del producto clorinado crudo húmedo, esencialmente neutralizado está entonces dispuesto para una posterior purificación y eliminación de las impurezas de compuesto orgánicos clorinados.

25

409297

750



- 3 -

5

10

15

20

25

Cuando impurezas orgánicas de bajo punto de ebullicion no deseadas y cantidades menores de agua se encuentran presentes, como ocurre muy a menudo, el producto clorinado crudo neutral, húmedo puede ser sometido a un secado azeotropico combinado y a un método de eliminacion de impurezas de bajo punto de ebullicion. Este procedimiento se lleva a cabo mediante el alimentado o introduccion de un compuesto orgánico neutral húmedo, crudo o el producto en una zona de destilacion fraccional, destilando fraccionalmente el compuesto orgánico crudo para separar el producto crudo en una fracción superior conteniendo impurezas orgánicas clorinadas de baja-ebullicion (llamados puntos debiles) y agua, y una fracción de fondos conteniendo principalmente el compuesto orgánico clorinado, y menores cantidades de impurezas orgánicas clorinadas de alto punto de ebullicion (llamados puntos o extremos pesados o fuertes). El dicloruro de etileno crudo es especialmente adecuado para un tal procedimiento, puesto que la diferencia entre su punto de ebullicion y los de sus impurezas comunmente asociadas es suficiente para permitir la separacion o eliminacion de una mayor porción de impurezas de extremos o puntos ligeros en la parte de encima.

En este tupo de operacion, la parte superior se pasa a una zona de recuperacion de puntos fáciles - donde los materiales de bajo punto de ebullicion y el agua son condensados y acumulados. Los exteemos o -

409297 - 4 -



débiles o pigeros pueden recubrirse directamente, se pasan para que reciban otra purificación, o se les somete a un nuevo rediclo, en totalidad o en parte en la zona de destilación fraccional.

5 La incidencia de una gran obturación y tapo-
nado de corrosión a gran escala y una disminución de -
vida del equipo, todo ello ha constituido un persistente
problema para tales unidades. En tanto que el solici-
tante no desea verse obligado por ninguna teoría par-
ticular de invento, se ha postulado que el fallo o ave-
ría de uno o más de los compuesto clorinados termal-
10 mente inestables presentan, con o sin la presencia del
agua, se produce en temperaturas de operación en la zo-
na de destilación fraccional, soltando así pequeñas pe-
ro molestas cantidades de HCl . Esto se cree que es es-
15 pecialmente cierto en el fondo de la columna de fraccio-
nado donde la temperatura se encuentra al máximo. Tal
como se ha indicado, pequeñas cantidades de HCl , y can-
tidades pequeñísimas de Cl_2 , se cree que son impulsadas
hacia la parte de arriba de la columna, debido a su pre-
20 sión de vapor, y que se llevan hacia la parte de arri-
ba. Puesto que el agua se encuentra también presente
en la columna y se lleva hacia la parte superior, la
combinación de HCl y agua produce un HCl diluido (y
ácido hipocloro si está presente el Cl_2) y tiene como
25 resultado una severa corrosión y una vida disminuida
del equipo en la zona de fraccionamiento y especialmen-
te en la zona de recuperación de los extremos o puntos
liferos.



409297

5

10

15

20

25

El invento elimina, o bien podemos decir que reduce grandemente, los problemas mencionados en la - destilacion fraccional de compuestos enfriados clorina- dos orgánicos esencialmente neutrales mediante la adi- ción a la fraccion superior, en un punto entre la zona de fraccionacion y la zona de condensación, o en la zo- na de condensacion, de una cantidad efectiva de una so- lución de un material de metal alcalino seleccionado del grupo consistente de NaOH, KOH, LiOH, Na₂CO₃, - Li₂CO₃, K₂CO₃, NaHCO₃, LiHCO₃, y mezclas de los mismos. El invento está especialmente adaptado a procesos que implican la purificacion de corrientes o caudales con- teniendo principalmente hidrocarbonos clorinados que tengan por lo menos dos o más átomos de carbono, por ejemplo, 2 a 10 átomos de carbono, y es especialmente adecuado para proeesos y procedimiento para la purifi- cacion de cicloruro de etileno.

La cantidad de mateiral de metal alcalino empleada está expresada por el término "una cantidad efectiva", y es esa cantidad suficiente para prevenir o substancialmente inhibir la corrosion y prolongar la vida del equipo. En general, una cantidad eficaz y efectiva será aproximadamente una cantidad neutrali- zante (o mayor) del material de metal alcalino, y nor- malmente será una cantidad por lo menos esteoiquimétri- camente equivalente a la cantidad de HCl presente en el sistema. La "cantidad efectiva" puede ser determinada

409297

- 6 -



50

5 empíricamente por aquellos especializados en la materia o arte. Se prefiere suministrar un exceso de material alcalino en solución para asegurar la completa neutralización del HCl, aunque las relaciones o proporciones de moles de desde 0.8 moles de metal alcalino (100 por

10 cien de base) por mola de HCl a 10.0 moles de material de metal alcalino o superior, por mola de HCl, pueden emplearse.

Usualmente, el material de metal alcalino se suministra a la fracción superior o la zona de condensación en la forma de una solución preferentemente acuosa, conteniendo desde 0.05 a aproximadamente 25 por

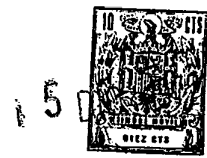
15 ciento por peso del material de metal alcalino. Una gama o grado de concentración preferida de material de metal alcalino es de desde aproximadamente 0.75 por ciento de peso a aproximadamente 5 por ciento de peso, mientras que es más preferido aproximadamente el 1,0

20 por ciento de peso hasta aproximadamente el 3.0 por ciento de peso. La cantidad de metal alcalino suministrado como solución dependerá, inter alia, de la cantidad de HCl de la fracción superior y el grado de control deseado, compensado por el coste del material. En general, el material de metal alcalino puede ser suministrado, en solución, tal como se ha indicado, a la

25 parte superior de la zona de condensación, en una proporción de aproximadamente 0.75 gram mola por hora has-

409297

- 7 -



5 ta aproximadamente 65 gram molas por hora (base seca) dependiendo, desde luego, de la concentración de HCl, limitaciones de equipo, etc. Una proporción o rango preferido de adición del material de metal alcalino (base seca) en las concentraciones indicadas, se encuentra desde aproximadamente 0.75 gram mola por hora hasta aproximadamente 20 gram molas, en tanto que se prefiere aproximadamente 1 gram mola por hora hasta aproximadamente 8 gram molas por hora (base seca).

10 Como se observa, el material de metal alcalino es suministrado a la zona de recuperación de extremos o puntos-ligeros como solución diluida, preferentemente, acuosa, aunque, bajo ciertas circunstancias trazada más completamente después de esto, el material puede ser suministrado como sólido. Los materiales de metal alcalino preferidos son NaOH, Na₂CO₃,
15 NaHCO₃, y mezclas de los mismos.

20 Al objeto de describir el invento con mayor particularidad, se hace referencia a la Figura 1 del adjunto dibujo. El dicloruro de etileno crudo conteniendo aproximadamente 99.1 molas por ciento de dicloruro de etileno, aproximadamente 0.5 molas por ciento H₂O, aproximadamente 0.3 molas por ciento extremos
25 ligeros, tales como C₂H₅Cl, CHCl₃, 1,1-C₂-H₄Cl₂, y C₂HC1₃, y aproximadamente 0.1 mola por ciento de los llamados puntos o extremos pesados, fuertes, tales como

409297

- 8 -



5 1,1,2- C_2HC1_3 e hidrocarbomos clorinados de peso mole-
cular más elevado, si introduce en una columna de des-
tilacion fraccional 1 que tiene un rehervidor 2 a trav'
vés del cual el calor es suministrado en forma de va-
por. En la columna 1, el dicloruro de etileno crudo
destilado fraccionalmente para proporcionar una cabe-
za o parte superior en línea 3 conteniendo aproximada-
mente 0.9 molec. por ciento H_2O , 34.8 molec. por cien-
to C_2H_5Cl , 7.6 molec. por ciento $CHCl_3$, 37.4 molec. por
10 ciento 1,1- $C_2H_4Cl_2$, 13.6 molec. por ciento 1,2- $C_2H_4Cl_2$,
5.5 molec. por ciento C_2HC1_3 , y, se cree, una pequeña
cantidad de $HC1$, por ejemplo, 0.002 molec, por ciento
dicloruro de etileno conteniendo una muy pequeña frac-
ción de materiales de alto punto de ebullicion y
 C_2HC1_3 se sacan como fondos de la columna 1 en línea
15 4, siendo devuelta una porcion a través de la línea
5 y el rehervidor 2 para proporcionar calor al siste-
ma.

20 La parte superior o cabeza de la línea 3 se
hace pasar despues al casco y condensador de tubo 8,
donde los extremos-ligeros son condensados y se pasan
a través de la línea 9 al acumulador 10. En el acumu-
lador 10, el agua y los materiales solubles al agua
se separan de los materiales orgánicos de extremos-
ligeros, siendo sacados los primeros a través de la
25 línea 11 para su posterior uso o desecho, siendo sa-

409297

- 9 -



cados los extremos-ligeros a través de la línea 12. Los extremos⁹ligeros pueden ser recubiertos directamente, aunque normalmente una porcion de la corriente se envía a través de la línea 12 para proporcionar el reflujo para la columna de destilacion fraccional 1.

5 De acuerdo con el invento, el material de -
metal alcalino, preferentemente NaOH, es introducido en relacion de un 1 a un 3 por ciento (por peso) de
solucion (preferentemente en agua) a través de la lí⁹
nea o entrada 14 en el cabecero 15 del condensador 8
10 en una proporcion de aproximadamente 6.4 molec. por
hora de material de metal alcalino (base seca). El ca-
becero 15 esta colocado en el condensador 8 de manera
que proporciona un rociado completo sobre los tubos
del condensador 8, así como para p⁹proporcionar un ínti-
m⁹ contacto de la solucion NaOH con la corriente supe-
15 rior. El material de metal alcalino en solucion se cree
que reacciona con el NCl presente en la parte superior
y los productos reactivos pasan desde el condensador
con los extremos-ligeros condensados, etc., a través
de la línea 9. La eliminación o separacion de los pro-
20 ductos de reaccion, por ejemplo, NaCl, y H₂O, con el
agua condensada de la fraccion superior se lleva a ca-
bo a través de la línea 11, y el vapor puede volverse
a pasar o someterse a reciclo en la línea 14, si es su-
25 ficientemente alcalino. Cuando se utiliza el NaOH tal



409297

como se indica, el NaCl se elimina de la línea 11 a una proporción de aproximadamente 0,66 molec. por hora.

5 En la incorporación de la Figura 2, se hace la adecuada provisión para la admisión del material de metal alcalino en el sistema por medio de la línea 16 que avanza hacia el acumulador 10. La solución alcalina es después enviada por medio de bomba a través de las líneas 11 y 11A, a través de la línea 14 a través del cabecero 15. Alternativamente, la solución de metal alcalino puede ser añadida a la línea de la columna de destilación, tal como se representa en 17 (líneas de puntos). Evidentemente, material de metal alcalino elaborado puede añadirse en otros puntos de la condensación de extremos-ligeros y zona de recuperación, como por ejemplo, la línea 11. Cuando el material de metal alcalino es admitido en la línea 11, debe habilitarse lo necesario para la purga del sistema antes de la entrada en el mismo, como por ejemplo, a través de la línea 18, para evitar la formación de producto reactivo (NaCl) etc.) en el sistema. El material de metal alcalino puede ser admitido en la línea 11 o 20 16 como sólido en polvo si es precisa la medición y se habilita el movimiento de agitado suficiente para asegurar un buen mezclado y disolución.



409297

5

Resultados similares se obtienen cuando los demás materiales de metal alcalino mencionados son empleados, especialmente con Na_2CO_3 y NaHCO_3 . El empleo del método del invento, además de los beneficios indicados, hace que sea asimismo posible el empleo de materiales menos caros de construcción. La corrosión es materialmente reducida en equipos de acero suave o dulce y hay un substancial aumento de vida del equipo en las unidades fabricadas con acero inoxidable y aleaciones de níquel.

10

Aún cuando el invento ha sido ilustrado con respecto a aparatos determinados, aquellos que están especializados en el arte apreciarán que otras unidades equivalentes o análogas pueden ser empleadas. Por ejemplo, aunque un casco o condensador de tubo está representado, otros condensadores, tales como un condensador de cortina descendente, puede emplearse.

15

20

En otra incorporación (no representada, el cabecero o parte superior puede contactarse, antes de entrar en el condensador, en una columna bien recubierta, bien irrigada caracterizando un caudal de contracorriente del material de metal alcalino. Aquellos que están especializados en el arte pueden modificar la entrada del material de metal alcalino en el aparato especial empleado para proporcionar la adecuada cobertura de la unidad y entrar en contacto con el

25



409297

cabezal o parte superior. Nuevamente, todas las bombas, válvulas, etc. hay que decir, que no aparecen ilustradas, ya que todo esto puede suministrarse fácilmente por los especialistas en la materia.

5

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.

10

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

REIVINDICACIONES

15

1ª) PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE COMPUESTOS ORGANICOS CLORINADOS CONTENIENDO DOS O MAS ATOMOS DE CARBON", caracterizado porque el compuesto clorinado crudo pasa a una zona de separacion de extremos-ligeros para separar una fraccion superior conteniendo agua e impurezas clorinadas de bajo punto de ebullicion y una fraccion de residuos conteniendo compuesto orgánico clorinado y una pequeña cantidad de impurezas de alto punto de ebullicion, la fraccion superior se pasa a una zona de recuperacion de extremos-ligeros que comprende una zona de condensacion y una zona de acumulacion de extremos-ligeros en comunicacion y subsiguiente a la zona de condensacion, y en el que las impurezas clorinadas de bajo punto de ebullicion

20

25

409297 - 13 -



están condensadas, acumuladas, y separadas del agua comprendiendo este perfeccionamiento, esta mejora, la introducción de una cantidad efectiva de un material de metal alcalino seleccionado del grupo consistente de NaOH, KOH, LiOH, Na₂CO₃, K₂CO, Li₂CO₃, NaHCO₃, KHCO₃ LiHCO₃, y mezclas de los mismos en solución a la fracción superior en un punto entre la zona de separación de los extremos-ligeros y la zona de recuperación de los extremos-ligeros o en la zona de condensación.

2ª) PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE COMPUESTOS ORGANICOS CLORINADOS CONTENIENDO DOS O MAS ATOMOS DE CARBON", según la reivindicación 1, caracterizada porque el compuesto orgánico clorinado es un hidrocarburo clorinado conteniendo de 2 a 10 átomos de carbono, la parte superior contiene impurezas de hidrocarburo clorinadas a bajo punto de ebullición, y las impurezas de hidrocarburo clorinadas de bajo punto de ebullición están condensadas y separadas en la zona de recuperación de extremos-ligeros.

3ª) PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE COMPUESTOS ORGANICOS CLORINADOS CONTENIENDO DOS O MAS ATOMOS DE CARBON", según la reivindicación 1, caracterizada porque el compuesto orgánico clorinado es dicloruro de etileno, la parte superior contiene impurezas de hidrocarburo clorinado de bajo punto de ebullición



409297

y de agua, y las impurezas clorinadas de bajo punto de ebullicion están condensadas y separadas en la zona de recuperacion de extremo-ligeros.

5

4a) PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE COMPUESTOS ORAGNICOS CLORINADOS CONTENIENDO DOS O MAS ATOMOS DE CARBON", según la reivindicacion 3, caracterizado porque el material de metal alcalino es llevado a la zona de condensacion.

10

5a) PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE COMPUESTO ORGANICOS CLORINADOS CONTENIENDO DOS O MAS ATOMOS DE CARBON", según la reivindicacion 3, caracterizada porque el material de metal alcalino es llevado a la fraccion superior en un punto entre la zona de separacion de los extremo-ligeros y la zona de recuperacion de los extremos-ligeros.

15

6a) PROCEDIMIENTO BARA LA PURIFICACION DE COMPUESTO ORGANICOS CLORINADOS CONTENIENDO DOS O MAS ATOMOS DE CARBON", según la reivindicacion 4, caracterizado porque el material de metal alcalino es llevado o alimentado en una cantidad estequiometrica equivalente a o superior a la cantidad de cualquier HCl presente en el sistema.

20

25

7a) PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE COMPUESTO ORGANICOS CLORINADOS CONTENIENDO DOS O MAS ATOMOS DE CARBON", según la reivindicacion 5, caracterizada porque el material de metal alcalino es alimen-

409297

- 15 -

5 DIO



tado en una cantidad estequiométricamente equivalente a o superior a la cantidad de cualquier HCl presente en el sistema.

5 8ª) PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE COMPUESTOS ORGANICOS CLORINADOS CONTENIENDO DOS O MAS ATOMOS DE CARBON", según la reivindicacion 4, caracterizado porque el material de metal alcalino es seleccionado del grupo consistente de NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃ y mezclas de los mismos.

10 9ª) PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE COMPUESTO ORGANICOS CLORINADOS CONTENIENDO DOS O MAS ATOMOS DE CARBON", según la reivindicacion 5, caracterizado porque el material de metal alcalino es seleccionado del grupo consistente de NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃, y mezclas de los mismos.

15 10ª) PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE COMPUESTO ORGANICOS CLORINADOS CONTENIENDO DOS O MAS ATOMOS DE CARBON", según la reivindicacion 8, caracterizado porque el compuesto de metal alcalino es llevado y alimentado como una solucion que tiene una concentracion de desde aproximadamente 0.05 de peso por ciento a aproximadamente 25 peso por ciento de material de metal alcalino.

20 25 11ª) PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE COMPUESTOS ORGANICOS CLORINADOS CONTENIENDO DOS O MAS ATOMOS DE CARBON", según la reivindicacion 9, caracterizado porque el compuesto de material alcalino es llevado y alimentado como solucion que tiene una concentracion de desde aproximadamente 0.05 por ciento a - aproximadamente 25 peso por ciento de material de - metal alcalino.



409297

5

12ª) PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE COMPUESTO ORGANICOS CLORINADOS CONTENIENDO DOS O MAS ATOMOS DE CARBON" según la reivindicacion 8, caracterizado porque el compuesto de metal alcalino es llevado y alimentado como una solucion que tiene una concentración de desde aproximadamente 0.75 de peso por ciento a aproximadamente 5 de peso por ciento de material de metal alcalino.

10

13ª) PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE COMPUESTO ORGANICOS CLORINADOS CONTENIENDO DOS O MAS ATOMOS DE CARBON", según la reivindicacion 9, caracterizado porque el compuesto de metal alcalino es llevado y alimentado como una solucion que tiene una concentración de desde aproximadamente 0.75 de peso por ciento a aproximadamente 5 de peso por ciento de material de metal alcalino.

15

20

14ª) PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE COMPUESTO ORGANICOS CLORINADOS CONTENIENDO DOS O MAS ATOMOS DE CARBON", según la reivindicacion 8, caracterizada porque el compuesto de metal alcalino es llevado y alimentado como una solucion que tiene una concentración de desde aproximadamente 1.0 de peso por ciento a aproximadamente 3.0 de peso por ciento de material de metal alcalino.

25

15ª) PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE COMPUESTO ORGANICOS CLORINADOS CONTENIENDO DOS O MAS ATOMOS DE CARBON", según la reivindicacion 9, caracte-



409297

zado porque el compuesto de material alcalino es llevado y alimentado como una solucion que tiene una concentracion de desde aproximadamente 1.0 de peso por ciento a aproximadamente 3.0 de peso por ciento de material de metal alcalino.

5

16a) PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE COMPUESTO ORGANICOS CLORINADOS CONTENIENDO DOS O MAS ATOMOS DE CARBON".

10

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

Madrid, 5 Diciembre 1.972

LUIS M.^a DE ZUNZUNEGUI
POR PODER

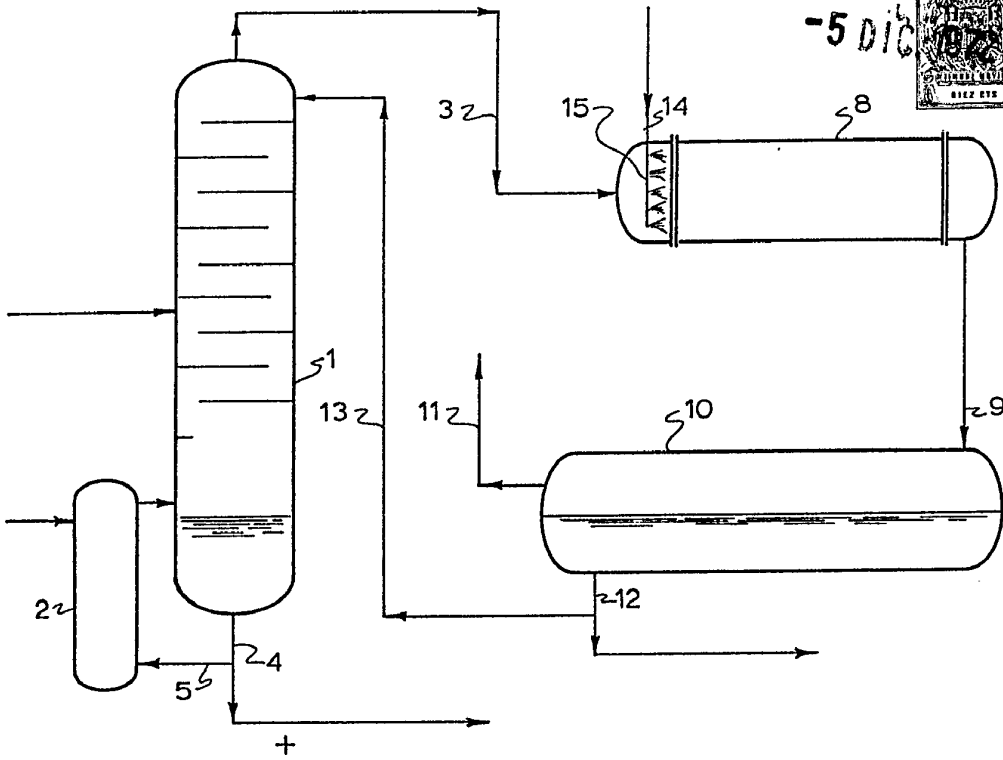


FIG. 1

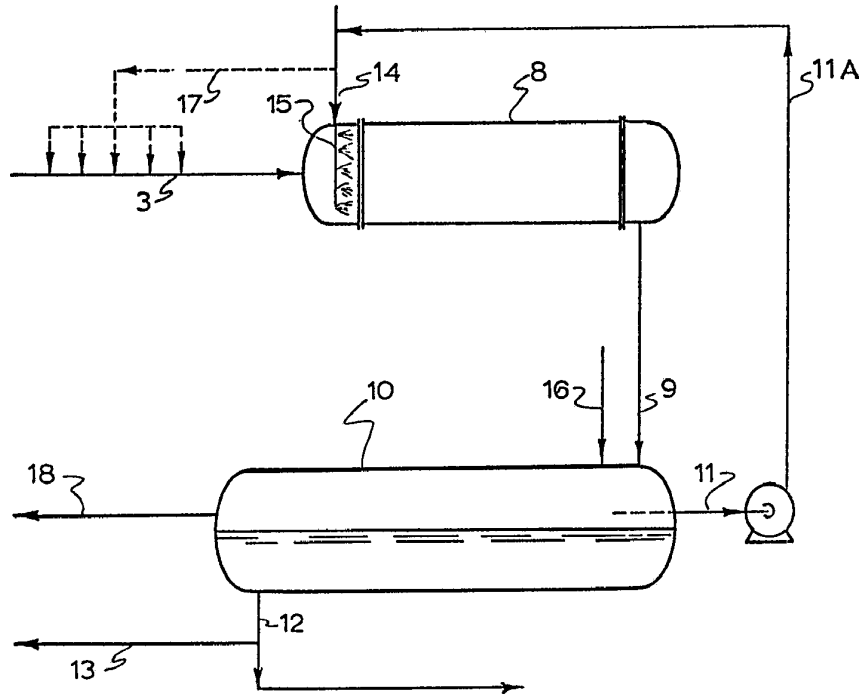


FIG. 2

ESCALA VARIABLE

Madrid, -5 DIC. 1972

[Handwritten signature]