



COFC

422859

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
KNAPSACK AKTIENGESELLSCHAFT, de naciona-
lidad alemana, domiciliada en Knapsack bei
Köln (ALEMANIA); por: "PROCEDIMIENTO PA-
RA LA PREPARACION DE CLORURO DE VINILO
POR DESDOBLAMIENTO TERMICO DE 1,2-DICLO-
ROETANO".

-----ooo000ooo-----

Objeto del invento es un procedimiento para la pre-
paración de cloruro de vinilo por desdoblamiento térmico de
1,2-dicloroetano a temperatura elevada y con utilización de
presión.

5

De acuerdo con la memoria de patente de los Esta-
dos Unidos 2.724.006 es sabido preparar cloruro de vinilo
por desdoblamiento térmico de 1,2-dicloroetano a una tempe-
ratura de aproximadamente 450°C hasta 650°C y utilizando una
presión de aproximadamente 20 hasta 35 atmósferas manométricas.
Una forma de realización de este procedimiento consiste

10

422859



5 por ejemplo en que se evapora totalmente 1,2-dicloroetano líquido en un evaporador bajo una presión de 25 atmósferas manométricas así como a una temperatura de aproximadamente 300°C, y a continuación se conducen los vapores a través de un reactor tubular calentado en calidad de horno de desdoblamiento, siendo desdoblado el 1,2-dicloroetano a una temperatura de desdoblamiento de aproximadamente 500°C con formación de cloruro de vinilo. A partir de la mezcla gaseosa que se retira del horno de desdoblamiento, después de haberla enfriado de modo previo, se separa cloruro de vinilo por destilación fraccionada. Para evitar reacciones secundarias durante el proceso de desdoblamiento se ha manifestado como conveniente desdoblar térmicamente sólo aproximadamente 40 a 70% en peso del 1,2-dicloroetano introducido en el horno de desdoblamiento. El desdoblamiento parcial del 1,2-dicloroetano es producido en este caso por el tiempo de permanencia, relativamente corto, de los vapores en el tubo de desdoblamiento, el cual sólo asciende a unos pocos segundos.

15 El procedimiento descrito en la memoria de patente alemana 1.250.426 para la preparación de cloruro de vinilo por desdoblamiento térmico incompleto de 1,2-dicloroetano a presión elevada, preferiblemente de 8 a 40 atmósferas absolutas y a temperaturas entre aproximadamente 450°C y 650°C en ausencia de catalizadores, en que la mezcla gaseosa que abandona la zona de desdoblamiento, la cual consiste en cloruro de vinilo, cloruro de hidrógeno, 1,2-dicloroetano no reaccionado así como productos de bajo punto de ebullición



422859

y productos de alto punto de ebullición que hierven respectivamente por debajo o por encima de 83°C (760 Torr) en calidad de subproductos, es condensada parcialmente en una primera columna de destilación para separar por destilación el cloruro de hidrógeno y a continuación es conducida en una
5 segunda etapa de destilación para la separación por destilación del cloruro de vinilo, tras de lo cual el producto de colas de la segunda etapa de destilación es alimentado directamente en una última etapa de destilación, los productos de alto punto de ebullición son extraídos herméticamente como fracción de colas y por la parte superior del reactor se retira, tras efectuar enfriamiento, una mezcla líquida de 1,2-dicloroetano que no ha reaccionado y productos de bajo punto de ebullición, y tras mezclar con 1,2-dicloroetano de nueva aportación se devuelve nuevamente a la zona de
10 desdoblamiento en el circuito cerrado, o es liberado de manera conocida mediante destilación de los productos de bajo punto de ebullición, la mezcla remanente de productos de alto punto de ebullición y de 1,2-dicloroetano que no ha reaccionado es alimentada a la última etapa de destilación, se
15 extraen herméticamente los productos de alto punto de ebullición como fracción de colas y en la parte superior, tras efectuar enfriamiento, se retira el 1,2-dicloroetano líquido que no ha reaccionado y después de mezclarlo con 1,2-dicloroetano de nueva aportación se le devuelve nuevamente a
20 la zona de desdoblamiento en el circuito cerrado, está caracterizado porque una parte del cloruro de vinilo retirado



por la parte superior de la segunda etapa de destilación y luego licuado es derivada desde la corriente y bombeada de retorno aproximadamente en el centro de la primera etapa de destilación prevista para separar por destilación el cloruro de hidrógeno.

5

En lo que se refiere al proceso de evaporación del 1,2-dicloroetano, el procedimiento de la memoria de patente alemana 1.250.426 se diferencia del procedimiento de la memoria de patente de los Estados Unidos 2.724.006 por el hecho de que el proceso de evaporación del 1,2-dicloroetano líquido así como su subsiguiente desdoblamiento térmico en cloruro de vinilo se efectúan en el mismo reactor tubular, mientras que en el procedimiento de la memoria de patente de los Estados Unidos 2.724.006 los cursos de procedimiento antes citados se desarrollan geométricamente separados entre sí, respectivamente en un evaporador y en un horno de desdoblamiento.

10

15

20

25

Los procedimientos conocidos llevan aparejada la desventaja de que especialmente el dispositivo evaporador y el horno de desdoblamiento después de haber transcurrido un tiempo de funcionamiento de aproximadamente cinco semanas son incapaces de trabajar debido a la sedimentación y deposición de productos de coquificación y, por consiguiente, el procedimiento debe ser interrumpido con la finalidad de limpiar el dispositivo. La retirada de coque desde el reactor tubular con forma de serpentín, en el cual se desarrolla el proceso de desdoblamiento, se efectúa eliminando por com-



5 bustión con aire, para lo cual se necesitan aproximadamente 36 horas. Las investigaciones han mostrado que la coquifica-
ción se inicia principalmente en el evaporador, si éste es-
tá separado del horno de desdoblamiento, o en la zona de
evaporación del reactor tubular, cuando en éste se introdu-
ce directamente 1,2-dicloroetano líquido.

10 Las desventajas antes citadas son superadas median-
te el presente invento, procurándose una autolimpieza con-
tinua de la zona de evaporación con ayuda de una parte del
1,2-dicloroetano empleado.

15 El procedimiento de acuerdo con el invento para
la preparación de cloruro de vinilo por evaporación de 1,2-
dicloroetano bajo presión en una etapa de evaporación, in-
troducción de los vapores en un reactor de desdoblamiento
calentado, siendo sobrecalentados los vapores en la zona de
calentamiento del reactor y desdoblándose incompletamente
con formación de cloruro de vinilo en la siguiente zona de
reacción a una temperatura de aproximadamente 450°-650°C, y
separación del cloruro de vinilo desde la mezcla caliente de
20 desdoblamiento, está caracterizado porque se evapora par-
cialmente el 1,2-dicloroetano en la etapa de evaporación a
una temperatura de aproximadamente 210°C hasta 250°C y a una
presión de aproximadamente 20 a 35 atmósferas manométricas,
a partir de la mezcla de 1,2-dicloroetano líquido y 1,2-
25 dicloroetano en forma de vapor se separan las porciones lí-
quidas en un dispositivo separador y tras efectuar filtra-
ción se introduce de nuevo en la etapa de evaporación, even

422859



5 tualmente agregando a la mezcla 1,2-dicloroetano de nueva
aportación, mientras que los vapores de 1,2-dicloroetano
que se retiran a través de la parte superior del dispositi-
vo separador son introducidos en el reactor de desdobra-
miento y son desdoblados térmicamente.

10 De acuerdo con una forma de realización preferi-
da del procedimiento del invento se evapora parcialmente
el 1,2-dicloroetano en la etapa de evaporación a una tempe-
ratura de aproximadamente 230°C hasta aproximadamente 235°C
y con una presión de aproximadamente 25 hasta aproximadamen-
te 28 atmósferas manométricas. Por ejemplo, se pueden eva-
porar aproximadamente 30 a 70% en peso, preferiblemente 50
a 60% en peso del 1,2-dicloroetano líquido introducido en
la etapa de evaporación.

15 Se ha manifestado además como conveniente colocar
la etapa de evaporación y el reactor de desdoblamiento en
una unidad de horno, pudiendo estar dispuesta la etapa de
evaporación en el lado del gas de escape por encima del reac-
tor de desdoblamiento, y pudiendo calentarse la etapa de
20 evaporación así como también el reactor de desdoblamiento
por el mismo manantial de calor.

25 El procedimiento de acuerdo con el invento puede
ser hecho variar calentando el 1,2-dicloroetano líquido pri-
mero en una zona de calentamiento previo bajo una presión
de aproximadamente 20 a aproximadamente 30 atmósferas mang-
ométricas a una temperatura de aproximadamente 180°C hasta
aproximadamente 200°C y conduciendo a través del dispositi

442000



vo separador el producto líquido calentado, después de lo cual el 1,2-dicloroetano retirado por la parte inferior del separador, tras efectuar filtración, es introducido en la etapa de evaporación, y es evaporado parcialmente.

5 En el modo de procedimiento antes citado la zona de calentamiento previo y el reactor de desdoblamiento pueden ser colocados en una unidad de horno y la zona de calentamiento previo puede estar dispuesta eventualmente en el lado del gas de escape por encima del reactor de desdoblamiento, siendo calentadas tanto la zona de calentamiento
10 previo como también el reactor de desdoblamiento por el mismo manantial de calor.

 Finalmente, otra variante más del procedimiento consiste en que la zona de calentamiento previo, la zona
15 de evaporación así como el reactor de desdoblamiento están colocados en una unidad de horno y son calentados por el mismo manantial de calor.

 El tratamiento del gas de desdoblamiento que abandona el reactor de desdoblamiento con recuperación de cloruro de vinilo se puede efectuar de manera conocida, por
20 ejemplo de manera correspondiente al modo de procedimiento descrito en la memoria de patente alemana 1.250.426. Las medidas para ello necesarias no son por consiguiente objeto del invento.

 El procedimiento de acuerdo con el invento ha de ser designado como constituyente de progreso técnico debido a que mediante la evaporación parcial del 1,2-dicloro-

422859



etano en la etapa de evaporación y mediante la introducción de 1,2-dicloroetano exclusivamente en forma de vapor en el reactor de desdoblamiento se disminuye considerablemente - la formación de productos de coquificación. La presencia de una fase líquida junto a la fase de vapor en la etapa de -
5 evaporación hace que sean eliminadas eventuales sedimentaciones de coque situadas sobre las paredes del evaporador. Estas últimas son separadas de la fase líquida en el dispositivo de filtración y luego son retiradas. La etapa de evapo-
10 ración ha de ser designada por lo tanto como autolimpiadora. Como consecuencia del carácter de autolimpiadora de la etapa de evaporación se forman en el reactor de desdoblamiento sólo pequeñas cantidades de coque, con lo cual se impide durante largo tiempo una obstrucción del reactor y de los dispositivos conectados a continuación del reactor, tales como
15 columnas de destilación y refrigerantes. Así, por ejemplo, se pudo hacer funcionar el reactor de desdoblamiento durante - aproximadamente un año sin interrupción del procedimiento, - mientras que según los procedimientos conocidos el reactor -
20 de desdoblamiento estaba cubierto con sedimentaciones de coque después de aproximadamente 5 semanas y debía ser limpiado.

Las ventajas del procedimiento de acuerdo con el - invento han de ser vistas no sólo en la disminución de la -
25 formación de coque en la etapa de evaporación y en el reactor de desdoblamiento, sino que se relacionan asimismo con - el grado de pureza del cloruro de vinilo recuperado desde --

422859



el gas de desdoblamiento. Partiendo de las mismas condiciones de trabajo durante el tratamiento del gas de desdoblamiento - caliente, el cloruro de vinilo preparado de acuerdo con modos de procedimiento conocidos contenía todavía los siguientes - subproductos como impurezas:

5

monovinilacetileno	7 ppm.
butadieno	25 ppm.
isobutano	2 ppm.
y cloruro de metilo	85 ppm.

10

Tal como es sabido, estas impurezas perturban a la polimerización del cloruro de vinilo, por lo cual se debe pretender mantener lo más pequeño que sea posible el contenido - de subproductos en el cloruro de vinilo. Tal como lo muestra la exposición que se da seguidamente, el modo de procedimiento de acuerdo con el invento contribuye a mejorar el grado - de pureza del cloruro de vinilo. Según esto, en el cloruro de vinilo de acuerdo con el invento están contenidos:

15

monovinilacetileno	-
butadieno	≤ 10 ppm.
isobutano	-
cloruro de metilo	40 ppm.

20

Mediante el tiempo prolongado de duración en servicio útil del procedimiento de acuerdo con el invento se ahorran considerables costos de limpieza y se aumenta considerablemente la capacidad de la instalación global. Los tiempos - de parada de la instalación, que normalmente eran de aproximadamente 30 días por año, pueden ser reducidos a sólo 2 a 4 -

25



422859

días.

La realización del procedimiento de acuerdo con el invento se explicará con más detalle en particular con ayuda de los esquemas de flujo u organigramas representados en las figuras 1 y 2, no estando limitado el procedimiento a estas formas de realización.

De acuerdo con el organigrama de la figura 1, a partir del recipiente mezclador 1, en el cual se mezcla 1,2-dicloroetano de nueva aportación con el 1,2-dicloroetano recuperado durante el tratamiento de los gases de desdoblamiento, la mezcla de 1,2-dicloroetano es alimentada con ayuda de la bomba 2 a través de la conducción 3 a la zona de calentamiento previo 4 y es calentada a una temperatura de aproximadamente 180°C bajo una presión de por ejemplo 27 atmósferas absolutas. La zona de calentamiento previo, consistente en un tubo de forma de serpentín, está colocada juntamente con el reactor de desdoblamiento 5 en el horno 6 calentado con gas o aceite combustible. Por la chimenea de retirada 7 se evacúan a la atmósfera libre los gases de calefacción o de escape. El 1,2-dicloroetano líquido arriba citado pasa a través de la conducción 8 al dispositivo separador 9, y abandona este dispositivo separador a través de la conducción 11. Tras filtración en el dispositivo de filtro 12, es bombeado al evaporador 15 con ayuda de la bomba 13 a través de la conducción 14. En el evaporador 15 se efectúa la evaporación parcial del 1,2-dicloroetano líquido arriba citado. Los vapores que se forman durante la evaporación parcial son



5 retirados a través de la conducción 16, son liberados en el dispositivo separador 9 de 1,2-dicloroetano líquido conjuntamente arrastrado y son introducidos a través de la conducción 10 en el reactor de desdoblamiento 5 para efectuar el desdoblamiento térmico con formación de cloruro de vinilo.

10 Los gases de desdoblamiento calientes abandonan el reactor de desdoblamiento 5 a través de la conducción 17 y, para el aislamiento del cloruro de vinilo, son introducidos en un dispositivo de condensación y de destilación no representado en los dibujos, en el cual es separado el cloruro de vinilo de manera conocida.

15 Una forma de realización simplificada del modo de trabajo de acuerdo con la figura 1 la constituye el modo de trabajo descrito en lo que sigue, el cual es explicado mediante la figura 2. A partir del recipiente mezclador 20 se transporta 1,2-dicloroetano con ayuda de la bomba 21 a través de la conducción 22 a la etapa de evaporación 23 y se calienta a una temperatura de aproximadamente 240°C bajo una presión de por ejemplo 28 atmósferas absolutas y se evapora parcialmente. La etapa de evaporación 23 consistente en un reactor con forma de serpentín, está colocada juntamente con el reactor de desdoblamiento 24 en el horno 25 calentado con gas o aceite combustible, siendo calentada la etapa de evaporación por los gases de calefacción que se retiran a través de la chimenea de retirada 26. La mezcla de vapor/líquido que se forma durante la evaporación parcial del 1,2-dicloroetano es introducida a través de la conducción 27



en el dispositivo separador 28 y allí es separada, siendo re-
tirada la fase en forma de vapor a través de la parte supe-
rior del dispositivo separador 28 y siendo introducida a tra-
vés de la conducción 29 en el reactor de desdoblamiento 24.

5 La fase líquida que abandona el dispositivo separador 28 a -
través de la conducción 30 es filtrada en el filtro 31, a con-
tinuación es introducida en la bomba 33 a través de la con-
ducción 32 y es bombeada nuevamente a la etapa de evaporación
23 a través de la conducción 22. La mezcla de gases de desdo-
blamiento formada en el reactor de desdoblamiento 24 abando-
10 na el reactor a través de la conducción 34 y, para el aisla-
miento del cloruro de vinilo, es introducida en un dispositi-
vo de condensación y destilación no representado en el orga-
nigrama, en el cual, de manera conocida, tal como se explica
15 por ejemplo en la memoria de patente alemana 1.250.426, es se-
parado el cloruro de vinilo.

EJEMPLO 1

De manera correspondiente al modo de trabajo expli-
cado en la figura 1 se introdujeron en la zona de calentamien-
to previo 4 32.400 kg por hora de 1,2-dicloroetano y se ca-
20 lentaron a una temperatura de 185°C bajo una presión de 28
atmósferas absolutas. El 1,2-dicloroetano calentado pasó a -
continuación por el dispositivo separador 9 y llegó a la eta-
pa de evaporación 15, en la cual fue evaporado en aproximada-
25 mente un 50% a una temperatura de 240°C y a una presión de
27 atmósferas absolutas juntamente con la misma cantidad del

422859



1,2-dicloroetano conducido en circuito cerrado. La mezcla de vapor/líquido fue separada en el dispositivo separador 9, -
siendo alimentada la porción de vapor al reactor de desdoblamiento 5 y siendo desdoblada térmicamente en un 50% a una -
5 temperatura de 500°C y una presión de 27 atmósferas absolu-
tas con un tiempo de permanencia de 11 segundos, mientras -
que la porción líquida fue retirada por la parte inferior del dispositivo separador 9, fue filtrada en el filtro 12 y a con-
tinuación fue evaporada de nuevo en la etapa de evaporación
10 15. El gas de desdoblamiento abandonó el reactor de desdoblamiento con una temperatura de 500°C. A partir del gas de desdoblamiento de separaron 10.000 kg por hora de cloruro de vinilo purificado. Este contenía 10 ppm de butadieno y 40 ppm de cloruro de metilo en calidad de impurezas. La etapa de eva-
15 poración, el reactor de desdoblamiento, así como los dispositivos conectados a continuación para la separación y purificación del cloruro de vinilo pudieron ser hechos funcionar du-
rante 12 meses sin ninguna interrupción.

EJEMPLO 2

20 De manera correspondiente al modo de trabajo explicado en la figura 2 se bombearon 64,8 toneladas por hora de 1,2-dicloroetano a la etapa de evaporación 23 y se evaporaron en un 50% bajo una presión de 27 atmósferas absolutas y a una temperatura de 240°C. La cantidad de 1,2-dicloroetano introducida en la etapa de evaporación se componía en cada caso -
25 por mitades de producto de nueva aportación y de producto de



422850

circuito cerrado.

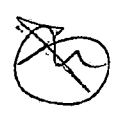
La mezcla de vapor/líquido penetró en el separador 28, en el cual se separaron vapor y líquido, siendo introducido el vapor en el reactor de desdoblamiento 24 a través de la conducción 29. El desdoblamiento del 1,2-dicloroetano en el reactor de desdoblamiento 24 se efectuó en un 50% a una temperatura de 500°C, una presión de 27 atmósferas absolutas y con un tiempo de permanencia de 11 segundos. El gas de desdoblamiento abandonó el reactor de desdoblamiento 24 con una temperatura de 500°C. A partir del gas de desdoblamiento se separaron 10.000 kg por hora de cloruro de vinilo purificado, el cual contenía como máximo 10 ppm de butadieno y 40 ppm de cloruro de metilo en calidad de impurezas. La fase líquida que resultó en el dispositivo separador 28 fue filtrada y bombeada de retorno a la etapa de evaporación 23 con ayuda de la bomba 33 a través de las conducciones 32 y 22.

La etapa de evaporación, el reactor de desdoblamiento así como los dispositivos conectados a continuación para la separación y purificación del cloruro de vinilo pudieron ser hechos funcionar durante 12 meses sin ninguna interrupción.

N O T A

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1.- Procedimiento para la preparación de cloruro de vinilo por desdoblamiento térmico de 1,2-dicloroetano bajo presión en una etapa de evaporación, introducción de los va-



422859



pores en un reactor de desdoblamiento calentado, siendo sobrecalentados los vapores en la zona de calentamiento del reactor y siendo desdoblados incompletamente con formación de cloruro de vinilo en la zona de reacción siguiente a una temperatura de aproximadamente 450°C - 650°C, y separación del cloruro de vinilo desde la mezcla caliente de gases de desdoblamiento, caracterizado porque se evapora parcialmente el 1,2-dicloroetano en la etapa de evaporación a una temperatura de aproximadamente 200 a 250°C y a una presión de aproximadamente 20 a 35 atmósferas manométricas, desde la mezcla de 1,2-dicloroetano líquido y 1,2-dicloroetano en forma de vapor se separan las porciones líquidas en un dispositivo separador y tras filtración se introducen nuevamente en la etapa de evaporación, eventualmente agregando a la mezcla 1,2-dicloroetano de nueva aportación, mientras que los vapores de 1,2-dicloroetano que son retirados por la parte superior del dispositivo separador son introducidos en el reactor de desdoblamiento y son desdoblados térmicamente.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se evapora parcialmente el 1,2-dicloroetano en la etapa de evaporación a una temperatura de aproximadamente 230°C hasta aproximadamente 235°C y a una presión de aproximadamente 25 hasta aproximadamente 28 atmósferas manométricas.

3.- Procedimiento según las reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se evapora aproximadamente 30 a 70% en peso, preferiblemente 50 a 60% en peso, del 1,2-dicloroetano lí

422859



quido introducido en la etapa de evaporación.

5 4.- Procedimiento según las reivindicación 1 a 3, caracterizado porque la etapa de evaporación y el reactor de desdoblamiento están colocadas en una unidad de horno, pudiendo estar dispuesta la etapa de evaporación en el lado del gas de escape por encima del reactor de desdoblamiento, y siendo calentadas la etapa de evaporación así como también el reactor de desdoblamiento por el mismo manantial de calor.

10 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se calienta el 1,2-dicloroetano líquido primero en una zona de calentamiento previo a una temperatura de aproximadamente 180°C hasta aproximadamente 200°C bajo una presión de aproximadamente 20 hasta aproximadamente 30 atmósferas manométricas, y el producto líquido calentado se conduce a través del separador, después de lo cual se introduce el 1,2-dicloroetano retirado por la parte inferior del dispositivo separador en la zona de evaporación tras efectuar filtración, y se le evapora parcialmente.

20 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la zona de calentamiento previo y el reactor de desdoblamiento están colocados en una unidad de horno, pudiendo estar dispuesta la zona de calentamiento previo en el lado del gas de escape por encima del reactor de desdoblamiento y siendo calentadas la zona de calentamiento previo así como también el reactor de desdoblamiento por el mismo manantial de calor.

25 7.- Procedimiento según una cualquiera de las rei-





vindicaciones 5 ó 6, caracterizado porque la zona de calentamiento previo, la etapa de evaporación así como también el reactor de desdoblamiento están colocados en una unidad de horno y son calentados por el mismo manantial de calor.

5

8.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CLORURO DE VINILO POR DESDOBLAMIENTO TERMICO DE 1,2-DICLOROETANO".

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara y de sus correspondientes dibujos.

Madrid, 21 FEB. 1974





422859

422859

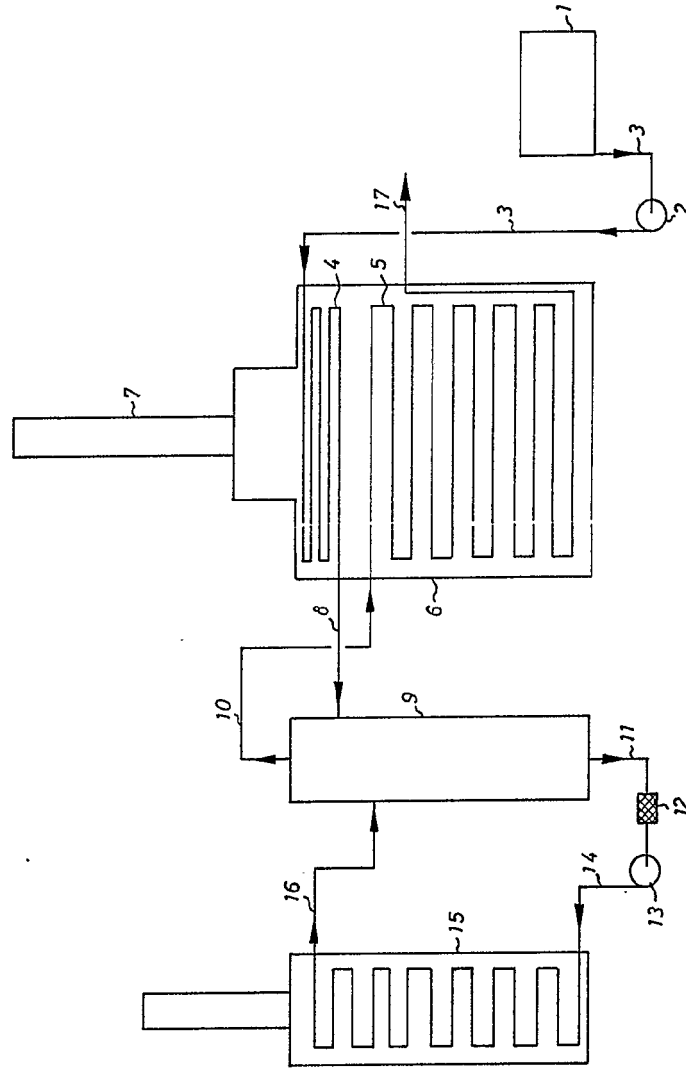


Fig. 1

Escala variable

Madrid, 1 Febrero 1974

Pruned

422859

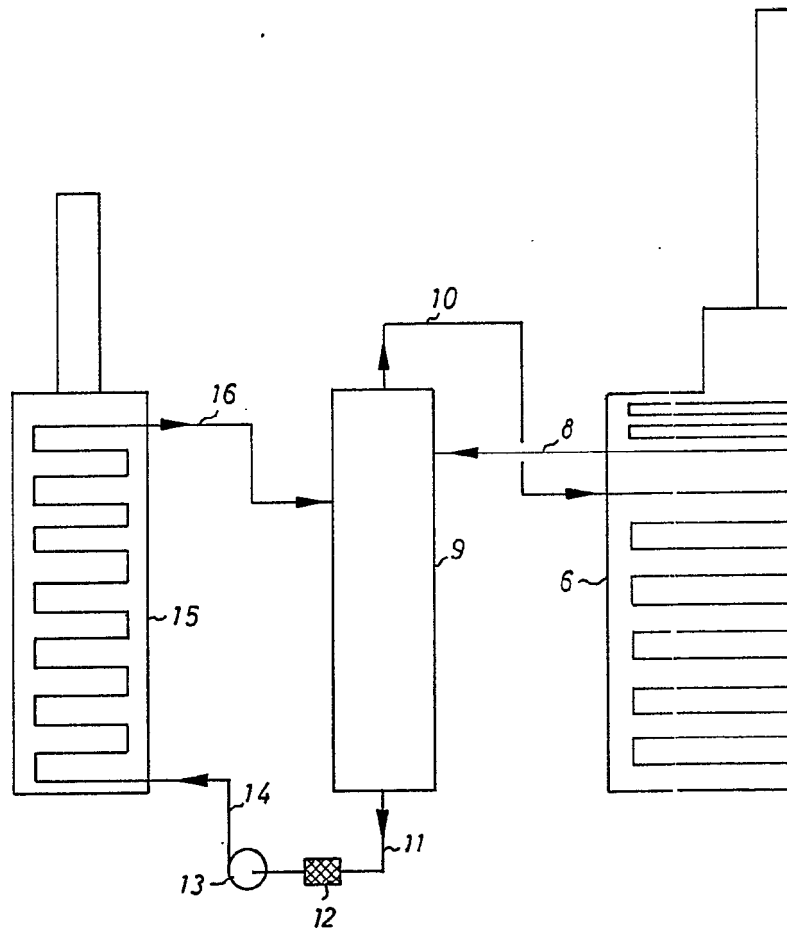


Fig. 1

Escala variable



422859

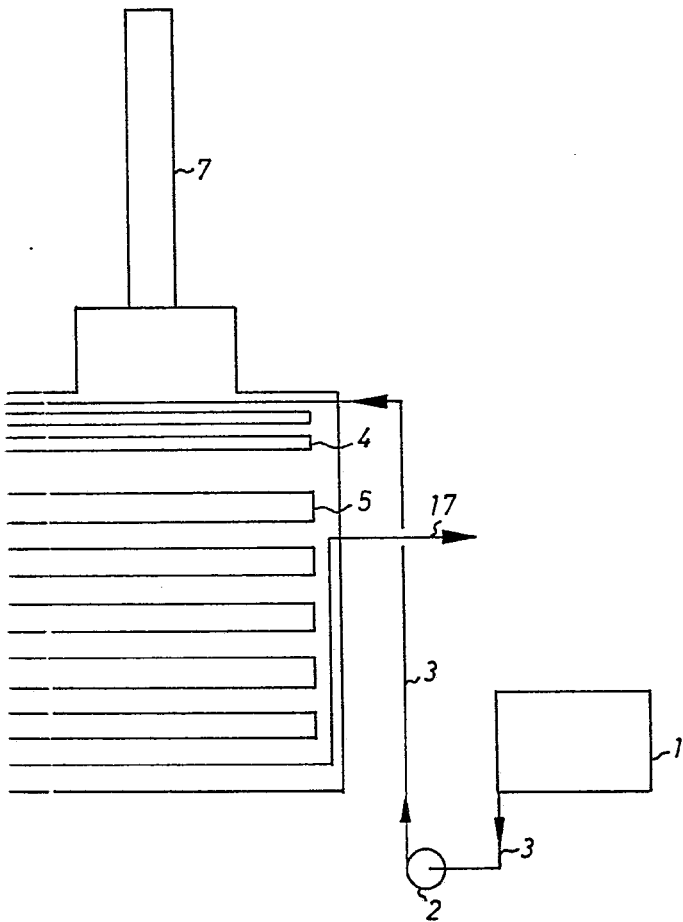


Fig. 1

Madrid, 1 Febrero 1974

J. J. J.

422059

422059

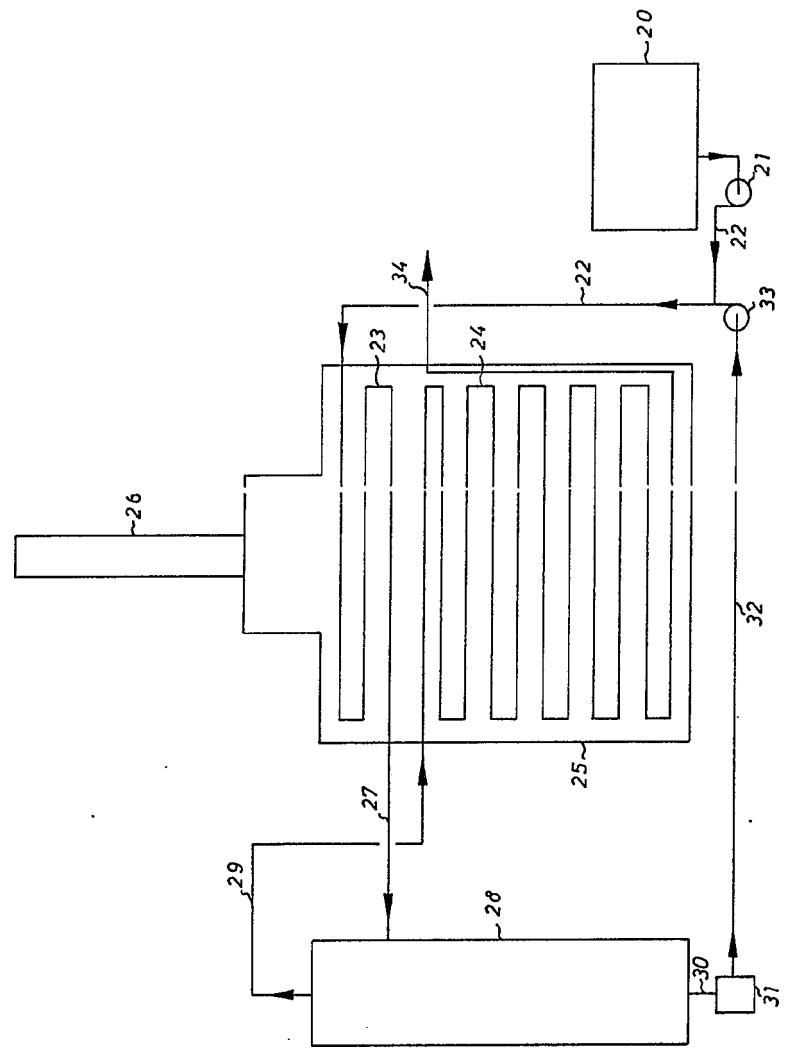


Fig 2

Escala variable

Madrid, 1 Febrero 1974

J. J. J.



422859

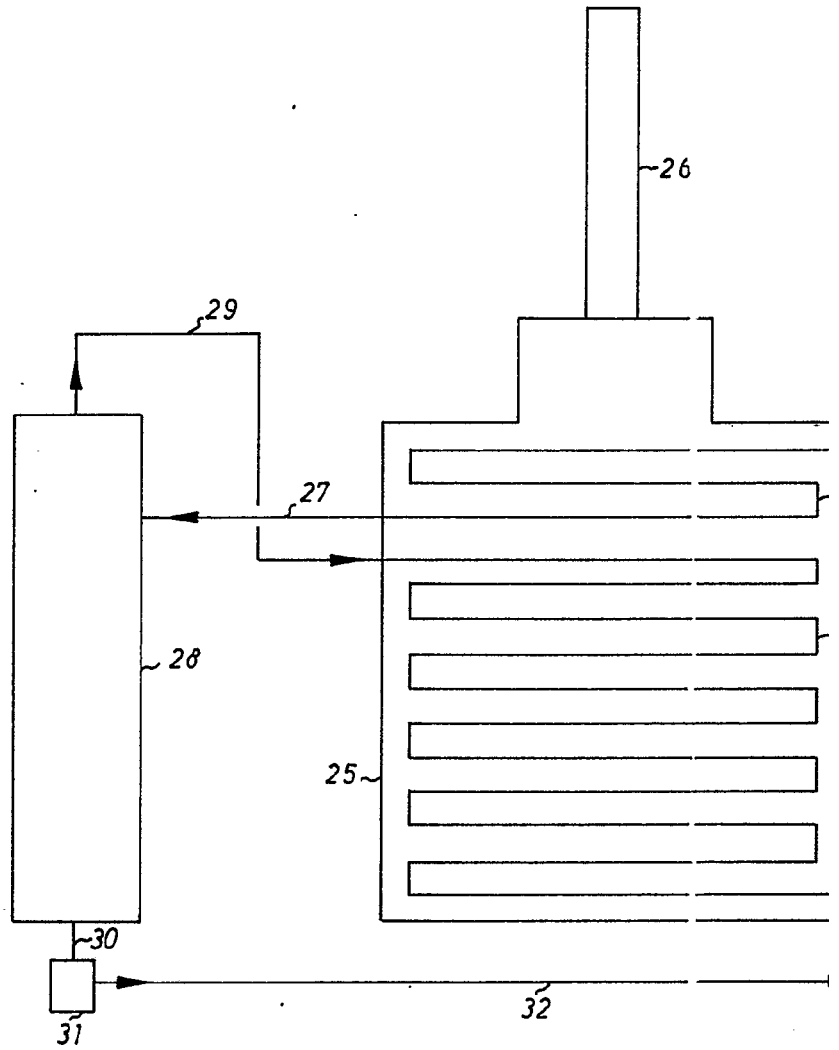
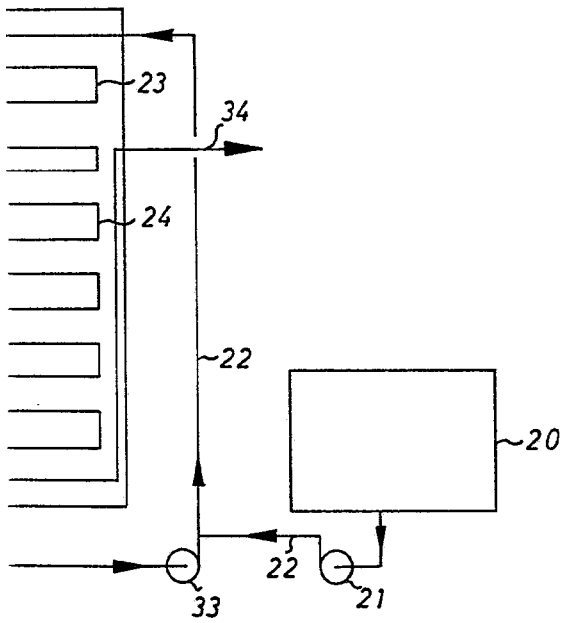


Fig 2

Escala variable



422855



Madrid, 1 Febrero 1974

J. M. S.