



Int. Cl.: C07c 21/06

436166

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

a favor de:

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, residente en 6230 Frankfurt/Main 80 (República Federal Alemana), por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CLORURO DE VINILO".

Memoria descriptiva

Objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de cloruro de vinilo mediante la disociación térmica de 1,2-dicloroetano, que se caracteriza porque en el horno de reacción se emplean colimadores de 12 a 16 cm. de diámetro interior, la evaporación total del dicloroetano se efectúa en

**POOR
QUALITY**



10 la zona de convección del horno de disociación, los colimadores se impulsan en la zona de disociación con diferentes cantidades de calor y después de efectuada la disociación en el tratamiento de los productos de reacción, la columna, en la que se separan los productos en alta ebullición, se gasifica con cloro en ausencia de un catalizador.

15 Para el proceso a escala industrial en orden a la disociación térmica de dicloreto de vinilo y cloruro de hidrógeno sin ayuda de catalizadores existen en la técnica diferentes formas de ejecución, que se distinguen porque la disociación puede efectuarse a diferentes presiones. Se distingue una llamada disociación de baja presión a unas 10 atmósferas de sobrepresión, y una disociación a presiones superiores en la gama de 15 a 40 atmósferas de sobrepresión (copia de memoria de patente británica 938.824).

20 En el caso del procedimiento con la presión superior, la disociación térmica se caracteriza una vez más por la temperatura de disociación y la reacción. Cuando más elevadas se graduan éstas, tanto más productos secundarios no deseados se originan en la disociación. Como tales, pueden constatarse hidrocarburos de fácil ebullición, saturados y no saturados, como por ejemplo el butadieno-(1,3), acetileno, 2-clorbutadieno-(1,3), 1,1-dicloretileno, 1,2-dicloreto, cloroformo, 1,1,2-tricloretileno, así como hidrocarburos aromáticos, como por ejemplo benceno. El 1,2 dicloreto no disociado en un paso, después de la

25

30



-3-

exclusión parcial de los productos secundarios, especialmente de butadieno-(1,3) y 2-clorbutadieno-(1,3), se aporta nuevamente a la disociación juntamente con dicloretoano fresco.

35 Una disminución de la parte de los productos secundarios mencionados anteriormente en el dicloretoano inalterado, reciclado, se presenta en la técnica como ineludiblemente necesario para evitar el rápido taponamiento del horno de disociación con hollín y coque. El camino descrito hasta ahora en la técnica para la reducción de la proporción de productos secundarios mencionados, consiste en una destilación que tiene como consecuencia forzosa, asimismo, la pérdida de 1,2-dicloretoano.

40 Así, conforme a la copia de memoria de la patente inglesa 938.824, cuyo diámetro de tubo interior puede variar entre 2,42 y 8,5 cm, se separa el dicloretoano en cloruro de vinilo y cloruro de hidrógeno con una reacción de 50 a 70% en una gama de temperatura de 480 a 540° C. La presión regulada a la salida del horno puede ajustarse entre 20 y 38 at. rel. Los gases de disociación calientes que salen del horno de reacción se enfrían bruscamente y se transportan para la separación en cloruro de hidrógeno, cloruro de vinilo y menores proporciones de productos secundarios y para la recuperación del dicloretoano inalterado a través de cuatro columnas conectadas en serie. El cloruro de hidrógeno resultante se transforma nuevamente en dicloretoano en el marco del sistema combinado actual hoy en día



60 en el caso de la obtención del cloruro de vinilo en la llamada oxiclорuración con etileno y oxígeno del aire. El cloruro de vinilo representa el producto de partida para el cloruro de polivinilo. Los productos secundarios de bajo punto de ebullición se quemán o se transforman en otras sustancias en reacciones químicas de otro tipo. El dicloretano inalterado se conduce nuevamente a la disociación.

65 Los inconvenientes del procedimiento descrito estriban en que el tiempo de funcionamiento de los hornos de disociación, debido a los sedimentos de hollín y coque, no rebasa las 6 a 8 semanas, las columnas se separan de 2 a 3 veces al año y deben limpiarse, y en que finalmente la eliminación de los productos de bajo punto de ebullición no deseados hace necesario un gasto considerable desde el punto de vista técnico, así como también energético.

70

75 Se ha hallado ahora que se puede reducir la proporción de productos secundarios no deseados y se puede llegar a un tiempo de funcionamiento considerablemente más prolongado de los hornos de disociación si se emplean colimadores con un diámetro interior de 12 a 16 cm, se impulsa la parte superior del horno con doble de calor aproximadamente que la parte inferior y finalmente para mejor separación de los productos de reacción durante la destilación del dicloretano no reaccionado, se efectúa con gas de cloro en la llamada columna de productos de alto punto de ebullición, una reacción química adi-

80



85 cional de los productos de bajo punto de ebullición no saturados que se hayan producido durante la disociación. Durante la separación destilativa de los productos de alto punto de ebullición del dicloreto, antes de su disociación se transforman con gas de cloro en productos de cloración de alto punto de ebullición y se separan como productos de alto punto de ebullición o productos de bajo punto de ebullición no saturados que se han producido durante la disociación en el paso precedente y contenidos en el dicloreto reciclado, no reaccionado.

90 La gasificación con cloro tiene lugar en ausencia de un catalizador, calculándose la cantidad de cloro preferentemente de manera que sólo se eliminen el 20 al 80% de los compuestos dobles existentes. Con las medidas citadas es posible duplicar el tiempo de funcionamiento de los hornos de disociación, así como también de las columnas. Gracias a esto no ha lugar al funcionamiento de la columna de productos de bajo punto de ebullición de energía intensa.

95 El aumento del diámetro interior de los colimadores iba unido en primer lugar con un riesgo considerable de la técnica del procedimiento, pues no se podía prever si mediante la prolongación del tiempo de espera de los gases de disociación en los tubos calientes, relacionada forzosamente con esto, no tendría lugar una separación del dicloreto y cloruro de vinilo, así como también de las llamadas impurezas en menores

100

105



110 fragmentos, que finalmente en un paso ulterior pudiera provo-
car una sedimentación de sustancias sólidas en forma de hollín
y coque en los tubos. El acetileno-probablemente un producto de
descomposición de cloruro de vinilo- se ha constatado ya desde
hace tiempo como existente en los gases de disociación.

115 Al aumentar el diámetro del tubo ha tenido lugar sor-
prendentemente un efecto plenamente positivo. Al aumentar el
tiempo de espera de los gases de disociación en la parte calien-
te del horno, ha sido posible reducir la temperatura de disocia-
ción en unos 40 a 50° C. en comparación con los tubos de menor
diámetro. En los otros tubos se efectúa por lo tanto la disocia-
ción en general en la gama de 480 - 510° C. Gracias a ésto, en
conformidad con la temperatura de disociación graduada, la pro-
porción no deseada de productos secundarios de disociación se
120 ha podido reducir desde el principio en un 30 al 80%. La des-
carga de hollín y coque del horno ha descendido gracias a esta
medida de tal manera que con un control preventivo de las co-
lumnas conectadas a continuación del horno y un tiempo de fun-
cionamiento de medio año, no se ha podido comprobar en modo al-
125 guno ensuciamiento en la parte de desviación o refuerzo de los
aparatos.

130 La siguiente tabla permite ver la disminución del con-
tenido de 2-clor-butadieno-(1,3) en función de la temperatura
de disociación, considerándose el 2-clorbutadieno como causa
principal de la formación de coque.



T A B L A I

	<u>Temperatura de di sociación, ° C</u>	<u>Cloropreno ppm.</u>	<u>Diámetro interior del tubo, en cm.</u>
	550	870	6,23
135	538	580	13,42
	510	230	13,42

Una tendencia que se desarrolla en forma similar presenta, así mismo, otros productos secundarios, por ejemplo el acetileno, en función de la temperatura de disociación.

140 Al pasar a diámetros mayores de tubo, tampoco se ha
podido seguir practicando el tipo de calentamiento ejercido en
la práctica hasta ahora. Mientras que tratándose de hornos me-
nores se trató de introducir la necesaria cantidad de calor
preferentemente en la parte inferior de la zona de radiación,
145 tratándose de grandes unidades de hornos, por razones técnicas
de procedimiento, así como también por seguridad de funciona-
miento, se han visto obligados a descargar, en la medida de lo
posible desde el punto de vista del hogar, la parte caliente
de la zona de radiación e impulsar más intensamente con gas
150 de combustión la zona de sobrecalentamiento del dicloretano.

Según las Figuras 1 y 2 se pueden distinguir, en ge-
neral, cuatro zonas en los hornos de disociación de dicloreta-
no:

155 1.- La zona de precalentamiento del dicloretano in-
troducido en el horno en forma líquida: zona de convección (1),



2.- La zona especialmente crítica de la evaporación del dicloreto en relación con la coquización: zona de evaporación (2).

160 3.- La zona de calentamiento de vapores de dicloreto: zona de calentamiento (3).

4.- La zona de disociación (4).

165 Es conveniente efectuar la evaporación del dicloreto a temperaturas de pared de tubo que se encuentran lo más próximas posibles al punto de ebullición del dicloreto, para mantener lo más reducida posible la separación de coque en las correspondientes secciones del horno.

170 Como en los hornos de construcción antigua, la zona de la evaporación total, es decir, la zona de evaporación (2) se encuentra en la zona de influencia de las filas de quemadores superiores (Figura 1), se ha tratado de descargar térmicamente las filas superiores de quemadores e impulsar en forma cada vez más elevada las filas inferiores con gas de calentamiento. La relación del gas de calentamiento entre las dos filas inferiores y las dos filas superiores variaba entre 1,1 y 1,5 : 1.

175

180 En hornos de nuevo diseño (Figura 2), la zona de evaporación (2), se traslada de la zona de influencia de las filas superiores de quemadores, donde el calor se transmite a la pared del tubo por medio de la radiación y convección, a la parte superior más fría del horno más próxima a la zona de



convección (1), donde la transmisión térmica a la pared del tubo tiene lugar sólo mediante la convección (Figura 2). Ha resultado ahora que no se puede hacer funcionar un horno de nuevo tipo con la misma distribución de gas de calentamiento (carga térmica superior de las filas inferiores de quemadores) como un
185 horno del tipo antiguo. Con la indicada distribución de calor, en cortos períodos de tiempo se han originado considerables daños en el tubo en la zona de disociación del horno, que sólo terminaron cuando la distribución del gas de calentamiento sobre las filas de quemadores se modificó en forma decisiva.
190

En el caso del procedimiento conforme a la invención se utiliza un horno de nuevo tipo, según Figura 2.

Frente a la práctica llevada a cabo hasta ahora en el calentamiento del horno, tuvieron que descargarse térmicamente las dos filas inferiores de quemadores, la zona superior
195 en cambio se impulsó con una cantidad de calor aproximadamente dos veces mayor. Los límites del calentamiento se pueden fijar, quizá, de la siguiente manera: En una relación de calentamiento de las dos filas superiores respecto de las filas inferiores de
200 1,7 : 1 hay que contar con daños producidos en el tubo en la zona de disociación del horno. La frecuencia de daño aumenta cuanto más se aproxima al valor 1:1. Por otra parte, las filas superiores de quemadores tampoco se pueden cargar demasiado, pues de lo contrario se produce una rápida coquización en los
205 tramos. Con una relación de gas de calentamiento de 2,4 : 1



210 tiene lugar en la zona de evaporación del dicloretoano una co-
quización de los tubos al cabo de pocos días, que puede verse
en un elevado aumento de la temperatura de la pared del tubo,
así como también de la presión del horno. El ideal debería dar
se en una proporción de 2 : 1. Con esta graduación se obtienen
tiempos de funcionamiento del horno de hasta cuatro meses. En
general, se conduce a las filas superiores de quemadores a 1,7
a 2,3 veces la cantidad de calor empleada para las filas infe-
riores de quemadores, calculándose convenientemente las cantida
215 des del gas de calentamiento conducido a las filas. La gama pre
ferida para la relación de calentamiento es de 1,8:1 a 2,2:1.

Las medidas citadas hasta ahora, más asignadas a la
gama técnica del procedimiento, que provocan una disminución
del 30 al 40% de coque y productos secundarios de disociación,
220 se complementan y refuerzan mediante una adicional reacción
química. Mediante alimentación de gas de cloro a los produc-
tos secundarios de la disociación, descargados del depósito,
de la columna de cloruro de vinilo juntamente con el diclore-
tano no reaccionado, y reciclados con éste en la columna de
225 productos de alto punto de ebullición, se consigue reducir en
otros 100 a 200 ppm el nivel de cloropren (2-clorbutadieno)
del dicloretoano reciclado en el circuito sin simultánea apli-
cación de un catalizador.

230 Por medio del esquema del proceso de producción se
explica más concretamente la realización técnica de la reacción



de clorización por el procedimiento para la obtención de cloruro de vinilo.

235

Las corrientes de dicloretoano (5) y (6) humedecidas con agua procedentes de la cloración directa y de la oxiclora-
ción, se secan en forma de destilación mediante extracción del azeótropo húmedo (agua de dicloretoano, punto de ebullición 760 - 71,6g C.) en la columna de desecación (7). El dicloretoano se-
cado se conduce a través de la tubería (8) a la columna (9) y allí, juntamente con el dicloretoano reciclado a través de la tubería (20), se libera de los productos de alto punto de ebullición. Estos últimos se eliminan a través de la tubería (11). Después de esta purificación destilativa, se conduce el 1,2-dicloretoano a través de la tubería (10) al reactor (12) donde tiene lugar la disociación. Los productos de disociación se conducen a través de la tubería (13) a la columna (14) donde se separa el cloruro de hidrógeno a través de la tubería (15). A través de la tubería (16) se conduce la mezcla liberada de HCl a la columna (17), donde se separa el cloruro de vinilo a través de la tubería (18). El dicloretoano no reaccionado se obtiene como producto de depósito de la columna (17) y se devuelve a través de la tubería (20) a la columna de productos de alto punto de ebullición (9). Desde allí, después de la parcial separación de los productos de bajo y alto punto de ebullición formados en el proceso de disociación, se utiliza nuevamente en el proceso de disociación. Para mejor eliminación de los

240

245

250

255



productos de bajo punto de ebullición, se conduce a través de las tuberías (19) y (20) en la entrada del producto a la columna de productos de alto punto de ebullición (9), cloro en una cantidad tal que no se pueda comprobar la existencia del cloro en el producto destilado de la columna de productos de alto punto de ebullición. Mediante la adición de cloro, tiene lugar una transformación de los productos de bajo punto de ebullición en compuestos clorados, que tienen un punto de ebullición superior al dicloreto y que por ello también se descargan a través de la tubería (11) del depósito de la columna (9) de productos de alto punto de ebullición.

260

265

Ejemplo

270

275

280

Un horno de disociación con un diámetro de tubo interior de 132,4 mm., se carga diariamente con 1.087,8 toneladas de dicloreto, de las cuales se disocian el 50,49%. El horno de disociación está construido según la Figura 2 y tiene cuatro filas de quemadores. La conducción de calor para las filas de quemadores superiores e inferiores, se ajusta en una proporción de 2,1 : 1, es decir se aporta a las dos filas superiores de quemadores mediante la correspondiente alimentación de gas de calentamiento 2,1 veces más calor que a las dos filas inferiores de quemadores. La temperatura de disociación alcanza 510° C. Después del enfriamiento brusco de los gases calientes de disociación y de su separación destilativa en cloruro de hidrógeno y cloruro de vinilo, inmediatamente des-



pués de la depresión del pozo, tiene lugar la dosificación del cloro por valor de 570 kg/día, a partir de la columna de cloruro de vinilo. La separación de los gases de disociación tiene lugar en dos destilaciones conectadas sucesivamente, obteniéndose sucesivamente como productos capitales el cloruro de hidrógeno y el cloruro de vinilo, El depósito de la columna de cloruro de vinilo, con el dicloreto no reaccionado se recicla a la columna de productos de alto punto de ebullición conectada delante del horno de disociación. En conformidad del dicloreto consumido en la disociación, juntamente con el dicloreto no reaccionado y reciclado se alimenta con dicloreto fresco la columna de productos de alto punto de ebullición. El producto principal de esta columna sirve como material de utilización para la disociación y presenta la siguiente composición:

	<u>% de peso</u>
Cloruro de vinilo.....	0,007 %
Cloruro de etilo.....	0,005 %
1,1-dicloretileno.....	0,016 %
300 Cloropren.....	0,024 %
1,1-dicloreto.....	0,055 %
Tetracloruro de carbono	0,010 %
Benceno.....	0,551 %
Cloroformo.....	0,042 %
305 1,1,2-tricloretileno...	0,083 %



	<u>% de peso</u>
1,2-dicloretano.....	99.141 %
Tetracloroetileno.....	0,005 %
Etilenoclorhidrina...	0,002 %
Desconocido.....	0,059 %

310 Los períodos de funcionamiento del horno de disociación alcanzan cuatro meses. Después de este tiempo de funcionamiento, se paró el horno para la descoquización. En comparación con esto, los hornos de disociación con tubos de 62,5 mm. sólo tienen tiempo de funcionamiento de hasta dos meses.

315 Esta Patente de invención se corresponde a la depositada en Alemania (República Federal Alemana) con el número P 24 16 786.0 y tiene prioridad de fecha 6 de abril de 1974 por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión de París.

320

REIVINDICACIONES:

1). Procedimiento para la obtención de cloruro de vinilo mediante disociación térmica de 1,2-dicloretano, caracterizado porque en el horno de reacción se emplea colimador de 12 a 16 cm de diámetro interior, que efectúa la evaporación total del dicloretano en la zona de convección del horno de disociación, que se impulsan los colimadores en la zona de disociación con diferentes cantidades de calor y después de efectuada la disociación en el tratamiento de los productos de reacción, en ausencia de un catalizador, se absorbe con cloro la columna

325

330





en la que se separan los productos de alto punto de ebullición.

2). Procedimiento para la obtención de cloruro de vinilo mediante disociación térmica de 1,2-dicloroetano, en un reactor de disociación con filas de quemadores superiores e inferiores, 335
caracterizado porque en el horno de reacción se emplea un colimador de 12 a 16 cm. de diámetro interior, se efectúa la evaporación del dicloroetano en la zona de convección del horno de disociación, se conduce una cantidad superior de gas de calentamiento a las filas superiores de quemadores, que a las filas 340
inferiores de los mismos, y después de efectuada la disociación se separan por destilación el cloruro de hidrógeno y el cloruro de vinilo, se recicla el depósito de la separación de cloruro de vinilo juntamente con el cloro, en ausencia de un catalizador a la columna conectada delante del reactor de diso 345
ciación y que sirve para separar los productos de alto punto de ebullición del dicloroetano reciclado y se absorbe ésta con cloro.

3). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizada porque en las filas superiores e inferiores de quemadores se 350
ajusta una proporción de la cantidad de gas de calentamiento en la gama de 1,7 a 2,3 : 1.

4). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque para la transformación de los componentes no saturados que se producen en la disociación se introduce aproximadamente 355
el 20 al 80 % de la cantidad de cloro necesaria en la columna de productos de alto punto de ebullición.





360 5). Procedimiento según la reivindicación 2), caracterizado porque se ajusta la relación de la cantidad de gas de calentamiento en las filas superiores de quemadores, respecto de la cantidad de gas de calentamiento de las filas inferiores de quemadores en la gama de 1,7 : 1 a 2,3 : 1.

365 6). Procedimiento según la reivindicación 2), caracterizado porque se ajusta la relación de la cantidad de gas de calentamiento en las filas superiores de quemadores, respecto de la cantidad de gas de calentamiento de las filas inferiores de quemadores en la gama de 1,8 : 1 a 2,2 : 1.

370 7). Procedimiento según la reivindicación 2), caracterizado porque se introduce en la columna de productos de alto punto de ebullición el 20 al 80 % de cantidad de cloro, que es necesaria estequiométricamente para la cloración de los productos secundarios no saturados que se producen en la disociación.

8). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE CLORURO DE VINILO".

Esta Memoria consta de 16 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 31 de marzo de 1975

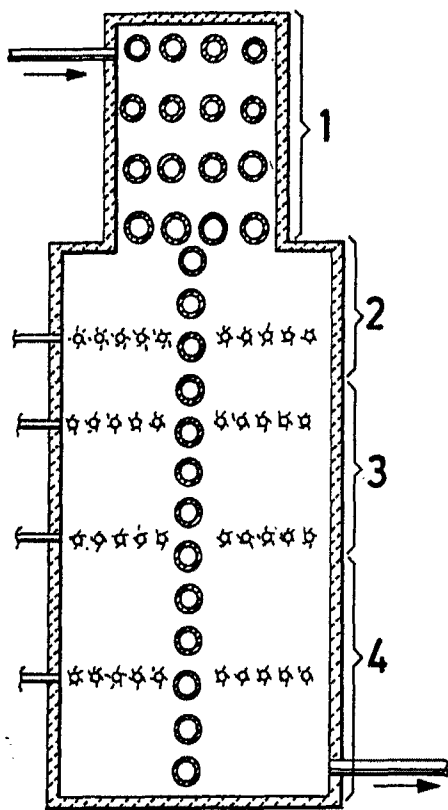


FIG. 1

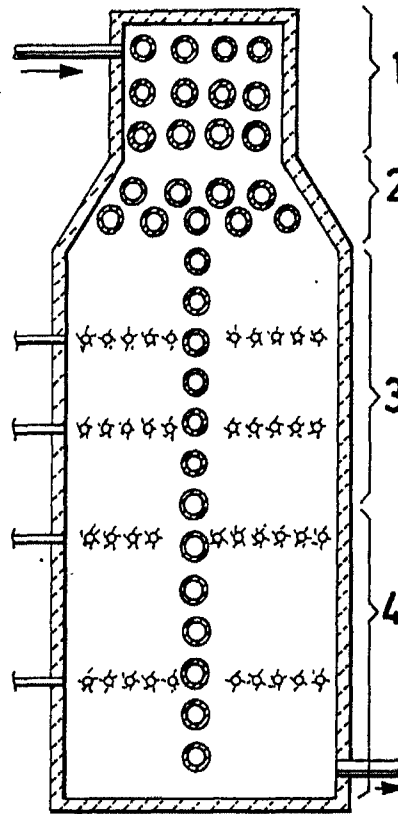


FIG. 2

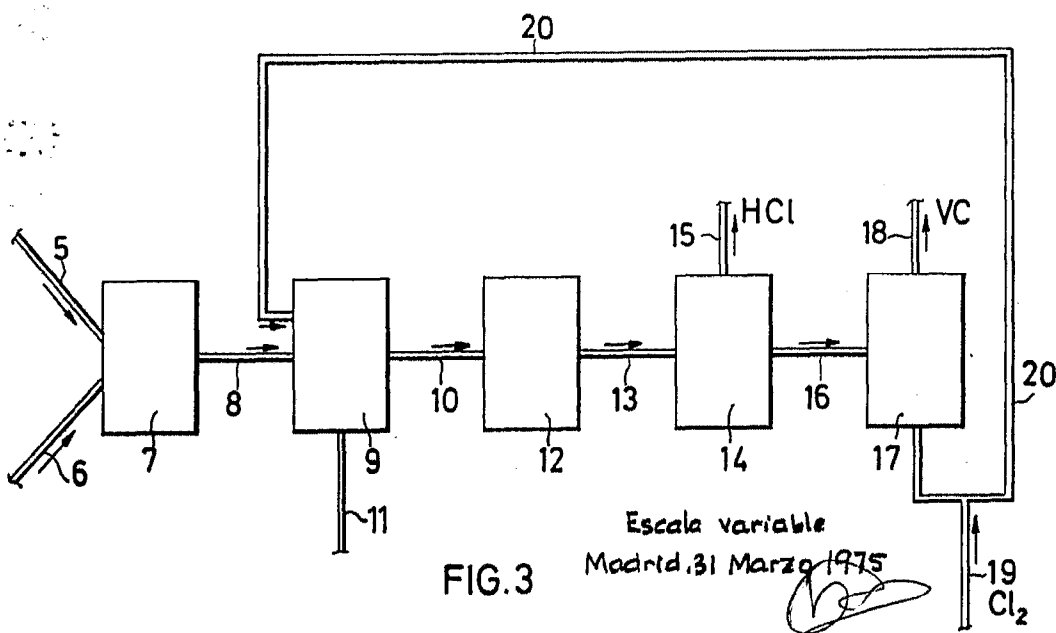


FIG. 3

Escala variable
Madrid, 31 Marzo 1975