

P.- 60.718

File: P/2518 62

Int. Cl. C07C//C10C

439368

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de THE LUMMUS COMPANY

entidad norteamericana

con domicilio en 1515 Broad Street, Bloomfield, Nueva
Jersey, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PURGAR ALQUITRANES Y CARBONO
DE UN EFLUENTE DE HIDROCARBURO CLORADO".

1 Un efluente que contiene hidrocarburos clorados y
alquitrán, retirado de un reactor que emplea cloruro de co-
bre y oxiclорuro fundidos se enfría rápidamente para sepa-
rar el carbono y los alquitranes y el carbono y los alqui-
5 tranes separados se introducen en el reactor para efectuar
la combustión de los mismos. La reacción de preferencia se
encamina a la producción de cloruro de vinilo o metanos clo-
rados.

10 Esta invención se relaciona con el tratamiento de
un efluente que contiene hidrocarburos clorados y, más par-
ticularmente con un procedimiento nuevo y mejorado para pur-
gar o depurar alquitranes y carbono a partir de un efluente
que contiene hidrocarburos clorados.

15 En la cloración de un hidrocarburo, o de un hidro-
carburo parcialmente clorado, el efluente de cloración por
lo general incluye alquitranes y carbono que son llevados
hacia el sistema de separación y recuperación para separar
y recuperar los distintos componentes del efluente de clo-
ración. En dichos procedimientos, los materiales de alqui-
20 trán y carbono pueden ocasionar dificultades en el sistema
de separación y recuperación. Además deben llevarse a cabo
pasos de tratamiento para purgar o depurar el sistema de
dichos alquitranes y carbono.

25 De conformidad con la presente invención, los al-
quitranes y el carbono se separan del efluente que contiene

1 hidrocarburos clorados, se retira de una zona de reacción
de cloración de fusión y/o deshidrocloración y los alqui-
tranes y carbonos separados se ponen en contacto directa-
5 mente con una mezcla fundida que contiene los cloruros de
valencia superior e inferior de un metal multivalente y el
oxiclururo del metal para efectuar la oxidación de los al-
quitranes y el carbono. De esta manera, los alquitranes y
el carbono se purgan o depuran eficazmente del sistema sin
hacerse pasar a través del sistema de recuperación y sepa-
10 ración para recuperar los distintos hidrocarburos clorados.

El efluente, que contiene hidrocarburos clorados,
carbono y alquitranes, por lo general es aquel que se pro-
duce poniendo en contacto, en una zona de cloración (oxiclo-
ración) un hidrocarburo o un hidrocarburo parcialmente clo-
15 rado con cloro y/o cloruro de hidrógeno y una fusión que
contiene los cloruros de valencia superior e inferior de un
metal multivalente y el oxiclururo del metal multivalente.
Consecuentemente, los alquitranes y carbonos separados pue-
den oxidarse convenientemente introduciendo los alquitranes
20 y carbonos separados en la zona de reacción de cloración
(oxicluración). Sin embargo debe quedar comprendido que la
oxidación de los alquitranes y carbono separados mediante
contacto directo con la sal fundida que se describe en lo
que antecede podría efectuarse en una zona de reacción sepa-
25 rada diseñada y que funciona con el objeto de oxidar los al-

1 quitranes separados o en una zona de reacción que no sea
la zona de reacción de cloración en donde haya presente la
sal fundida descrita en lo que antecede.

5 El hidrocarburo o el hidrocarburo parcialmente clorado que se emplea como la alimentación hacia la zona de reacción de cloración puede ser: un hidrocarburo aromático tal como benceno; un hidrocarburo alifático (saturado u olefinicamente no saturado), de preferencia un hidrocarburo alifático de C_1 a C_4 , o un derivado parcialmente clorado de dichos
10 hidrocarburos aromático y alifático. Las alimentaciones especialmente preferidas son: etano, etileno, metano y los hidrocarburos parcialmente clorados de C_2 .

15 El procedimiento de la presente invención es también aplicable al tratamiento de un efluente que contiene hidrocarburos clorados que se producen mediante la deshidrocloración de un hidrocarburo clorado mediante contacto directo con una mezcla de sal fundida que contiene los cloruros de valencia superior e inferior de un metal multivalente, que pueden además incluir el oxiclورو del metal multivalente.
20 te.

25 Los cloruros de los metales multivalentes que se usan para formar la fusión que se emplea en la presente invención por lo general son los cloruros de manganeso, hierro, cobre, cobalto, cromo, de preferencia cobre. La mezcla fundida por lo general incluye también un agente reductor de la

1 temperatura de fusión de la sal metálica que es un agente
no volátil y resistente al oxígeno a las condiciones de tra-
tamiento, tal como el cloruro de un metal univalente, es de
5 cir un metal que tiene solo un estado de valencia positivo
para proporcionar una mezcla de sal que tiene una tempera-
tura de fusión reducida. Los cloruros de metal univalente de
preferencia son los cloruros de metal alcalino tales como
cloruro de potasio y de litio en particular pero debe quedar
comprendido que pueden también emplearse otros cloruros de
10 metal y mezclas de los mismos tales como los cloruros de me-
tal pesado; es decir, más pesados que el cobre de los Grupos
I, II, III y IV de la Tabla Periódica v. gr. cloruro de zinc,
plata y talio. Se forma una composición preferida a partir
de los cloruros de cobre y el cloruro de potasio con el clo-
15 ruro de potasio constituyendo de aproximadamente 20 por cien-
to a aproximadamente 40 por ciento en peso de la composición
siendo el resto cloruros de cobre.

De conformidad con la presente invención, el efluen-
te que se retira de la zona de cloración de fusión está a
20 temperatura de aproximadamente 371° C. hasta aproximadamente
649° C. dependiendo la temperatura específica de si se trata
de una alimentación clorada y de los productos deseados. El
efluente de cloración, que contiene alquitranes y carbono,
se enfría luego hasta una temperatura a la cual se condensa
25 una porción de la corriente de hidrocarburo clorado inclu-

1 yendo los alquitranes y el carbono. Por lo general, el e-
fluyente de hidrocarburo clorado se enfría a temperatura de
aproximadamente 38°C. a aproximadamente 150°C., de prefe-
5 rencia a temperatura de aproximadamente 66° C. a aproxima-
damente 138°C. y de una manera especialmente preferida a
una temperatura de aproximadamente 82°C. hasta aproxima-
damente 116°C. a cuya temperatura se condensa una porción de
la corriente de hidrocarburo clorado incluyendo los alqui-
tranes y el carbono. Por lo general dicha condensación se
10 efectúa a presión de aproximadamente 0 a aproximadamente
10,03 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica, de pre-
ferencia a presión de aproximadamente 1.757 a aproximadamen-
te 4.218 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica. El
enfriamiento del efluente para efectuar dicha condensación
15 de preferencia se lleva a cabo mediante enfriamiento rápido
de contacto directo con un líquido de enfriamiento rápido
apropiado tal como hidrocarburo clorado (el enfriamiento rá-
pido con hidrocarburo clorado de preferencia está constituf
do de uno o más hidrocarburos clorados recuperados del e-
fluente).

20 El material condensado del efluente de hidrocarburo
clorado que contiene alquitranes y carbono se oxida lue-
go mediante contacto directo con una mezcla de sal fundida
que contiene los cloruros de valencia superior e inferior
de un metal multivalente y el oxicloriguro del metal multiva-
25 lente con la oxidación tal y como se describe en lo que an-

1 tecede efectuándose de preferencia mediante la introducción
del material condensado hacia la zona de cloración de fu-
sión. La oxidación de los alquitranes y carbonos separados
se efectúa a temperatura por lo menos de 371°C., por lo ge-
5 neral a temperatura de 371°C. a 649°C. y de preferencia a
temperatura de 427°C. a 482°C. Los alquitranes y el carbono
se queman para formar óxido(s) carbono y agua y cualesquiera
de los hidrocarburos clorados presentes liberan valores de
cloruro como cloruro de hidrógeno y/o cloro.

10 En algunos casos, el material condensado que se se-
para del efluente de cloración que contiene los alquitranes
y carbonos separados, se introduce en la zona de depuración
para depurar de la misma el hidrocarburo clorado y propor-
cionan un residuo que se acumula en el fondo de alquitrán y
15 carbono que se dispersa en una cantidad suficiente de hidro-
carburo clorado para mantener una corriente fluente. De es-
ta manera se puede controlar la cantidad total del hidrocar-
buro clorado que se hace pasar hacia los pasos de oxidación
de alquitrán y carbono.

20 La invención se describirá adicionalmente con res-
pecto al dibujo que se acompaña que es un diagrama de flujo
esquemático simplificado de un procedimiento para producir
cloruro de vinilo que incorpora el procedimiento de la pre-
sente invención.

25 Haciendo ahora referencia al dibujo, una sal de

1 cloruro fundida tal como una mezcla de cloruro de potasio,
cloruro cúprico y cuproso en la línea 201 se introduce ha--
cia la parte superior de un recipiente 202 de oxidación, se
mantiene a presión de aproximadamente una a aproximadamente
5 20 atmósferas y a una temperatura de 316°C. a 482°C. Un gas
comprimido que contiene oxígeno tal como aire introducido
a través de la línea 203 se pone en contacto en contracor-
riente con la sal descendente para producir oxiclорuro de
cobre. La alimentación al reactor 202 puede incluir cloro
10 y/o cloruro de hidrógeno (acuoso y/o gaseoso) que se recu-
pera en el procedimiento que se introduce en el reactor 202
para recuperar los valores de cloro mediante la regeneración
del cloruro cúprico.

15 Se retira una corriente gaseosa del reactor 202 a
través de la línea 211 para tratamiento adicional tal y como
se requiera. La sal fundida, que contiene ahora oxiclорuro
de cobre, se retira desde el fondo del recipiente 202 a tra-
vés de la línea 321 y se introduce en la parte superior del
recipiente 233 de reacción. El recipiente 233 de reacción se
20 divide en dos secciones de reacción 233a y 233b, con la sec-
ción 233a de reacción funcionando como una sección de clora-
ción y con la sección 233b como una sección de deshidroclor-
ación. La sal fundida en la línea 234 se introduce en ambas
secciones 233a y 233b.

25 Se introduce cloro de alimentación fresco y/o clo-

1 ruro de hidrógeno hacia el fondo de la sección 233a a tra-
vés de la línea 241 y etano de alimentación fresco y/o eti-
leno de preferencia etano en la línea 242 y se combina con
5 una corriente de recirculación que consiste de cloruro de
etilo, etano y etileno en la línea 245 para introducirse ha-
cia el fondo de la sección 233a de reacción. Una corriente
líquida de hidrocarburo clorado que contiene alquitranes y
carbono que se ha separado del efluente de cloración y deshi-
drocloración, se obtiene tal y como se describirá a continua-
10 ción, se introduce también en la sección 233a a través de la
línea 244.

 La sección 233a de reacción se hace funcionar a tem-
peratura de 371°C. hasta 649°C. y una presión de 1 a 20 at-
mósferas para efectuar la cloración, la deshidrogenación y
15 deshidrocloración de la alimentación fresca y la recircula-
ción mediante contacto de contracorriente directo de la ali-
mentación y la recirculación con la sal fundida descenden-
te.

 La recirculación de dicloroetano, de preferencia
20 1,2-dicloroetano en la línea 250 se introduce hacia la sec-
ción 233b de reacción y se pone en contacto en contracorrien-
te con la sal fundida para efectuar la deshidrocloración del
mismo en cloruro de vinilo.

 Los efluentes de cada una de las secciones 233a y
25 233b conteniendo cada uno cantidades de equilibrio de cloruro

1 de hidrógeno, se combinan en la porción superior del reactor 233.

Un gas efluente que contiene cloruro de vinilo, cloruro de etilo, dicloroetano, otros hidrocarburos clorados (uno o más de los siguientes: dicloroetilenos, tricloro
5 etilenos, tetracloroetileno, tricloroetano y tetracloroetano) etano, etileno, vapor de agua, cierta cantidad de cloruro de hidrógeno (la porción predominante del cloruro de hidrógeno que se produce a partir de dicloroetano reacciona con
10 el oxiclорuro de la sal), carbono y alquitranes, se levanta hasta la parte superior del recipiente 233 en donde el gas efluente se pone en contacto directamente con una rociadura de líquido de enfriamiento rápido y en particular uno o más de los hidrocarburos clorados producidos en el reactor 233,
15 se introduce a través de la línea 246 para enfriar el gas efluente y de esta manera eliminar del mismo cualesquiera de las sales vaporizadas y retenidas. El gas efluente se enfría hasta una temperatura a la cual la mezcla de sal permanece en forma de sal fundida para permitir que la sal fundida fluya
20 de nuevo hacia el reactor 233.

El gas efluente, que contiene ahora el líquido de enfriamiento rápido vaporizado, se retira del recipiente 233 a través de la línea 247 y se introduce en el recipiente 248 de enfriamiento rápido en donde el gas efluente se pone en
25 contacto con hidrocarburo clorado y el líquido de enfriamiento

1 rápido en la línea 249 para enfriar adicionalmente el gas
y de esta manera separar el carbono, los alquitranes y -
cualesquiera de las sales retenidas restantes. El gas se
enfria hasta una temperatura a la cual los alquitranes y
5 el carbono se separan del efluente, no condensándose del
mismo esencialmente ninguna cantidad de cloruro de hidróge-
no acuoso. Una corriente líquida de hidrocarburo clorado que
contiene alquitranes y carbono separados se hace recircular
hacia el reactor 233 a través de la línea 244 en donde los
10 alquitranes se purgan del sistema mediante oxidación. Alter-
nativamente a fin de reducir la cantidad de hidrocarburo
clorado que se hace regresar al reactor 233, toda la canti-
dad o una porción de la cantidad del material condensado en
la línea 244 se introduce a través de la línea 272 hacia la
15 zona 271 de depuración para depurar los hidrocarburos clora-
dos del mismo y proporcionar residuos que se sienten en el
fondo fluentes que contienen carbono y alquitrán separados
y que se introduce hacia el reactor 233 a través de las lí-
neas 273 y 244. El producto de evaporación depurado en la
20 línea 274 se combina en la línea 251 con el efluente gaseoso
desde el recipiente 248 de enfriamiento rápido.

La sal fundida se retira desde el fondo del reactor
233 a través de la línea 201 y se introduce en el recipiente
202 para la oxidación del mismo tal y como se ha descrito en
25 lo que antecede.

1 El efluente de reacción en la línea 251 se introdu-
ce hacia la zona 261 de separación y recuperación para sepa-
rar y recuperar los distintos componentes del mismo. En par-
ticular puede recuperarse cloruro de hidrógeno del efluente
5 como cloruro de hidrógeno acuoso y hacerse recircular hacia
el reactor 202 de oxidación, para recuperar los valores de
cloro. Los hidrocarburos clorados más pesados también se re-
cuperan del efluente y se emplean como el líquido de enfria-
miento rápido en las línea 246 y 249.

10 El cloruro de vinilo se recupera como un producto
de reacción de la sección 261 de separación y recuperación.
El etano, etileno y cloruro de etilo se han recuperado en la
sección 261 de separación y recuperación y se hacen recircu-
lar hacia el reactor 233 a través de la línea 245 para conver-
15 sión final en cloruro de vinilo. El dicloroetano, de preferen-
cia solo el 1,2-dicloroetano que se produce en la sección -
233a de cloración se recupera en la sección 261 de separación
y recuperación y se hace recircular a través de la línea 250
hacia la sección 233b.

20 Otros hidrocarburos clorados contituídos de uno o
más de los siguientes hidrocarburos clorados: dicloroetile-
nos, tricloroetileno, tetracloroetileno, tricloroetanos y
tetracloroetanos recuperados en la sección 261 de separación
y recuperación pueden quemarse con los valores de cloro ga-
25 seoso del efluente de combustión siendo recuperados en el

1 reactor 202 de oxidación.

5 Aún cuando la presente invención se ha descrito con particularidad en relación con la producción de cloruro de vinilo en un sistema que emplea dos reactores, la cloración y deshidrocloración podrían efectuarse en una sola zona. De manera semejante podrían usarse reactores separados para efectuar las reacciones de deshidrocloración y de cloración. Además al efluente de la deshidrocloración y cloración deben enfriarse rápidamente de manera separada para separar los alquitranes y el carbono.

10 Asimismo, los alquitranes y carbonos separados podrían ponerse en contacto directamente con la sal fundida en un reactor separado diseñado y que se hace funcionar para dicho objeto.

15 Como una modificación adicional, los alquitranes y carbonos separados podrían quemarse en el recipiente de oxidación.

20 Debe también quedar comprendido que la presente invención es aplicable a la cloración de hidrocarburos que no sean metano y/o etileno. De esta manera por ejemplo, la modalidad anteriormente descrita es también apropiada para la cloración del etano, con el reactor 233 consistiendo de una sola sección de reacción para la cloración (oxicloración) de una alimentación de metano fresca, la recirculación del metano y la recirculación de metano clorado, en caso de haberlo.

25

1 La presente solicitud que corresponde a la presen-
tada en Estados Unidos de América, el 15 de Julio de 1974,
bajo el n° 488.459, se acoge a los beneficios del artículo
51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10 Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente
de Invención en España, por VEINTE años, son los que se re-
cogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Un procedimiento para purgar alquitranes y
carbono de un efluente de hidrocarburo clorado que se pro-
duce mediante contacto de un hidrocarburo y/o un hidrocar-
buro clorado con una sal fundida que consiste de: separar los
alquitranes del carbono del efluente de hidrocarburo clorado;
y poner en contacto los alquitranes y carbono separados con
una mezcla fundida que consiste de un cloruro de metal mul-
20 tivalente en su estado de valencia superior e inferior y el
oxicloruro del metal para efectuar la oxidación de los alqui-
tranes y el carbono.

25 2ª.- Un procedimiento de conformidad con la reivin-
dicación 1ª, en donde el alquitrán y el carbono se separan
del hidrocarburo clorado condensando el hidrocarburo clorado

1 que contiene los alquitranes y el carbono a partir del e-
 fluente del hidrocarburo clorado sin condensación esencial
 del cloruro de hidrógeno acuoso.

 3ª.- Un procedimiento de conformidad con la rei-
5 vindicación 2ª, en donde el hidrocarburo clorado que con-
 tiene los alquitranes y el carbono se condensan enfriando
 el efluente de hidrocarburo clorado a una temperatura de
 38°C. a 150°C.

 4ª.- Un procedimiento de conformidad con cuales-
10 quiera de las reivindicaciones 2ª ó 3ª, en donde el hidro-
 cloruro clorado condensado se depura de una porción del hi-
 drocarburo clorado antes de oxidar los alquitranes y el car-
 bono.

 5ª.- Un procedimiento de conformidad con cualesquie-
15 ra de las reivindicaciones que anteceden, en donde la mezcla
 fundida consiste de cloruro cuproso, cloruro cúprico y oxi-
 cloruro de cobre.

 6ª.- Un procedimiento de conformidad con cualesquie-
 ra de las reivindicaciones que anteceden, en donde la oxida-
20 ción se efectúa a una temperatura de 371°C. a 649°C.

 7ª.- Un procedimiento de conformidad con cualesquie-
 ra de las reivindicaciones que anteceden, en donde el efluen-
 te de hidrocarburo clorado se retira de la zona de producción
 de hidrocarburo clorado en donde los hidrocarburos clorados
25 se producen poniendo en contacto un hidrocarburo alifático de

1 C₁ a C₄ con cloruro de hidrógeno, cloro o una mezcla de clo-
ruro de hidrógeno y cloro y una mezcla de sal fundida que
contiene los cloruros de sal de valencia superior e inferior
5 y el oxiclорuro de un metal multivalente y los alquitranes
y carbonos separados se oxidan en la zona de producción de
hidrocarburo clorado.

8^a.- Un procedimiento de conformidad con cualesquie-
ra de las reivindicaciones que anteceden, en donde el efluen-
te de hidrocarburo clorado contiene hidrocarburos clorados
10 de C₁.

9^a.- Un procedimiento de conformidad con cualesquie-
ra de las reivindicaciones 1^a a 7^a, en donde el efluente de
hidrocarburo clorado contiene hidrocarburos clorados de C₂.

10^a.- Un procedimiento para purgar alquitranes y car-
15 bono de un efluente de hidrocarburo clorado.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,
representado en los dibujos que se acompañan y para los fines
que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a
20 máquina por una sola cara.

Madrid, 14 JUL. 1975

P.A.

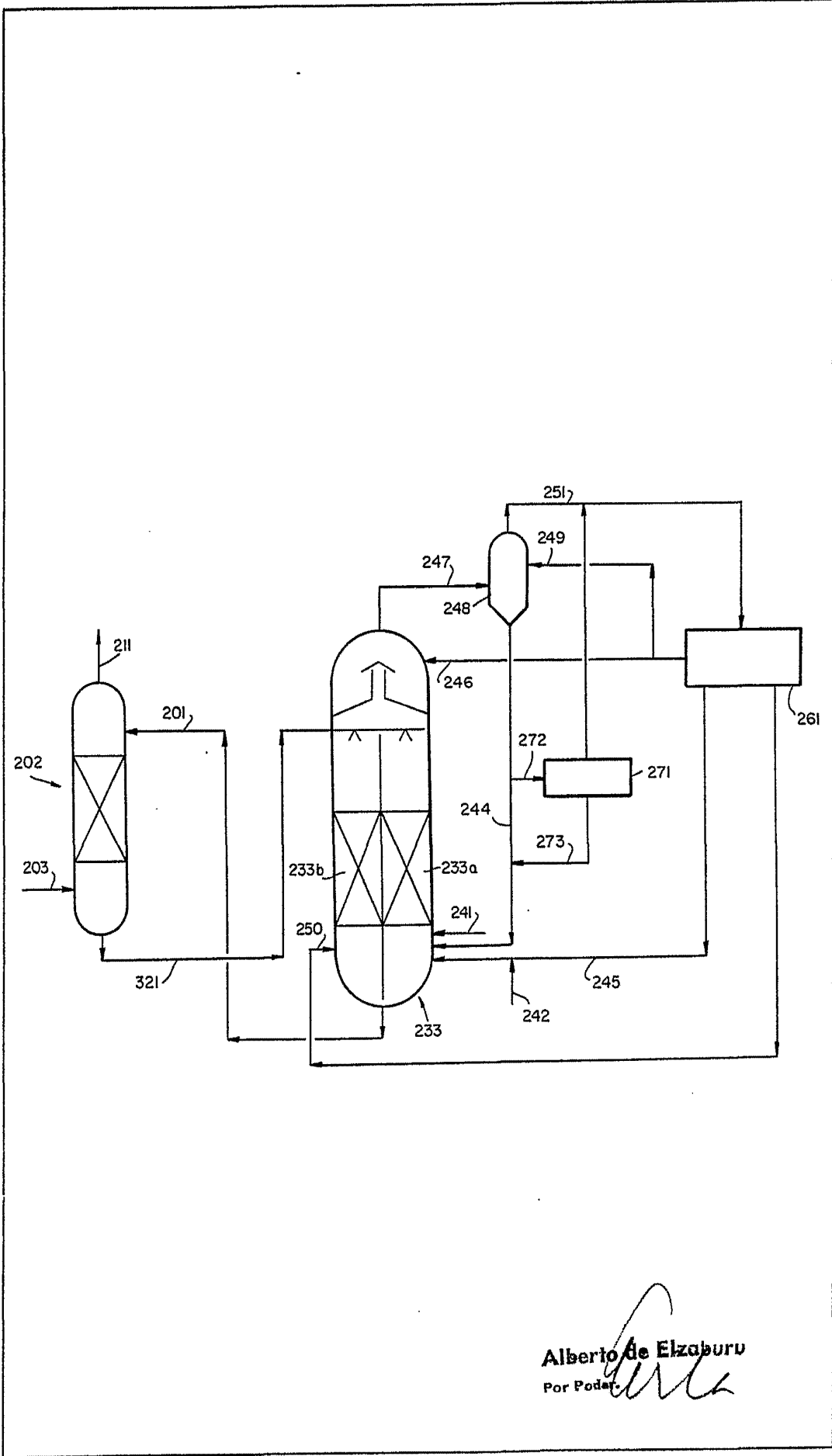
Alberto de Elzaporu
Por Poderes 

25

7.7.1975

ESR

160718



Alberto de Elizaburu
Por Poder.