

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	489394
FECHA DE PRESENTACION	11-3-80

ES (19) (11) A1 (21) (22)

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
79-06674	12-3-79	Francia

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C02C 17/38, C02C 19/00	

(54) TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE LOS PRODUCTOS PESADOS RESULTANTES DE LA FABRICACION DE HIDROCARBUROS CLORADOS"

(71) SOLICITANTE (S)

SOLVAY & CIE (S: 78/27)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

33, Rue du Prince Albert, B-1050 Bruselas, Bélgica

(72) INVENTOR (ES)

Roland HEMBERSIN y Remy NICAISE

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 73.990)

La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de productos pesados resultantes de la fabricación de hidrocarburos clorados y, más particularmente, el tratamiento de los productos pesados resultantes de la fabricación del 1,2-dicloroetano, del tricloroetileno, del percloroetileno, de los tricloroetanos o del tetraclorometano.

Durante la fabricación de los hidrocarburos clorados, se forman productos pesados de composición mal definida denominados generalmente "alquitranes". Estos productos, que están constituidos principalmente por hidrocarburos clorados de punto de ebullición elevado, se acumulan en los hervidores de las columnas de destilación utilizadas para la separación y la purificación de los productos. En general, se eliminan procediendo a una purga del contenido de los hervidores, pero de este modo se provocan pérdidas importantes de hidrocarburos clorados valiosos.

Se han desarrollado diversas técnicas para tratar de recuperar los hidrocarburos clorados valiosos presentes en las purgas.

Así, se ha propuesto, en la patente belga 746200 presentada el 19 de febrero de 1970 a nombre de STAUFFER CHEM. CO., enviar, durante la fabricación del 1,2-dicloroetano, las purgas de los hervidores de la columna de 1,2-dicloroetano a evaporadores de película en los que se recupera en cabeza una mezcla de 1,2-dicloroetano y de 1,1,2-tricloroetano y por el fondo una mezcla de productos clorados pesados cuya separación carece de interés técnica y económicamente y que se quema. Esta técnica es muy difícil de llevar a la práctica en una instalación industrial que funcione en

régimen continuo. En efecto, la operación de un evaporador de película es muy delicada y es preciso parar frecuentemente la instalación para proceder a la limpieza de los depósitos y las costras. Además, para evitar un ensuciamiento demasiado rápido del fondo del evaporador, es preciso limitar el grado de vaporización a un porcentaje pequeño, lo que no permite recuperar los productos valiosos en su totalidad.

Por otra parte, se ha intentado poner en práctica un procedimiento de destilación por arrastre con vapor de agua. Tal procedimiento permite efectivamente recuperar en cabeza los productos ligeros recuperables, pero los productos pesados que quedan en el fondo forman con el agua una emulsión que permanece estable aun cuando se someta a una centrifugación. Dado que la emulsión formada, que no puede quemarse por el hecho de su elevado contenido de agua y que no es recirculable, no puede descargarse como tal al medio circundante, el procedimiento de destilación por arrastre con vapor de agua resultó inutilizable.

Se ha encontrado ahora un procedimiento que no presenta los inconvenientes del procedimiento en que se utiliza un evaporador de película y que hace utilizable la destilación por arrastre con vapor. Este procedimiento permite recuperar, en cabeza, el hidrocarburo clorado deseado y los subproductos de cloración valiosos y, por el fondo, una fase acuosa así como una fase orgánica que contiene los productos pesados no recuperables perfectamente separada de la fase acuosa.

La presente invención se refiere, a este efecto, a un procedimiento para el tratamiento de los productos pesados resultantes de la fabricación de hidrocarburos clorados,

según el cual se someten los productos pesados a una destilación por arrastre con vapor de agua en presencia de un agente tensioactivo no soluble en el agua.

5 Los agentes tensioactivos utilizados según la invención son productos no solubles en el agua. Por el contrario, son habitualmente solubles en la fase orgánica que contiene los productos pesados. Con preferencia, se seleccionan los agentes tensioactivos entre los que son químicamente inertes en las condiciones ácidas o alcalinas en las cuales se realiza el procedimiento. Además, se seleccionan aquellos con preferencia entre los que no contienen productos ligeros susceptibles de contaminar la fase de cabeza de los productos orgánicos recuperables. Finalmente, se seleccionan con preferencia aquéllos cuya temperatura de ebullición es suficientemente elevada para que los mismos queden en la fase orgánica pesada recuperada por el fondo.

10
15
20
25 Por agentes tensioactivos no solubles en agua, se pretende designar todos los agentes tensioactivos cuya solubilidad en agua es inferior a 1 g/litro cuando el agua está en equilibrio con una solución de 10 g/litro de agente tensioactivo en 1,2-dicloroetano a 20°C. Los agentes preferidos tienen, en las condiciones antes citadas, una solubilidad inferior a 0,8 g/litro. Los mejores resultados se han obtenido con agentes cuya solubilidad tal como se define anteriormente es inferior a 0,5 g/litro.

30
5380 La elección de agentes tensioactivos no solubles en agua es una característica esencial de la invención. En efecto, se ha comprobado que los otros agentes tensioactivos provocan la formación de emulsiones agua-productos clorados pesados que son estables, incluso más estables que

las emulsiones que no contienen agentes tensioactivos.

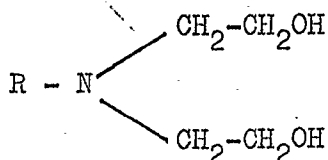
Se seleccionan habitualmente los agentes tensioactivos utilizados de acuerdo con la invención entre aquellos cuyo balance hidrófilo-lipófilo (HLB), tal como ha sido definido por P. Blonchard en PARF. COSM. SAV., Vol. 12 nº 2, de febrero 1969, págs. 82-91, y expresado por la ecuación

$$\text{HLB} = \frac{1 \times \text{peso molecular de la parte hidrófila} \times 100}{5 \times \text{peso molecular total}}$$

es como máximo igual a 9. Con preferencia, los agentes tensioactivos utilizados de acuerdo con la invención tienen un HLB comprendido entre 4 y 7. Los mejores resultados se han obtenido con los agentes tensioactivos cuyo HLB está comprendido entre 5 y 6.

Los agentes tensioactivos utilizados se seleccionan la mayoría de las veces entre las aminas grasas, los alcoholes grasos, los alcohilfenoles, los ácidos grasos, las amidas de ácidos grasos mono- ó polietoxilados, los ésteres de ácidos grasos, los condensados de óxido de etileno y de óxido de propileno, y las etanolamidas.

Entre los agentes tensioactivos enumerados arriba, las aminas grasas etoxiladas son particularmente adecuadas y los mejores resultados se han obtenido con las aminas grasas mono-, di- y trietoxiladas. Más particularmente, se prefiere trabajar con aminas cuya fórmula general es



5 en la cual R representa radicales alcohilo, saturados o insaturados, que tienen de 12 a 24 átomos de carbono. Los compuestos que son más convenientes son aquéllos en los cuales R posee de 16 a 20 átomos de carbono. Los mejores resultados se han obtenido con aminas en las cuales R posee 18 átomos de carbono.

10 La cantidad de agente tensioactivo a utilizar de acuerdo con la invención se selecciona teniendo en cuenta el origen y la naturaleza de los productos clorados pesados a tratar. En general, el agente tensioactivo se utiliza a razón de 0,001 a 20 g/kg de productos pesados a tratar y, con preferencia, a razón de 0,005 a 10 g/kg. Se han obtenido resultados particularmente ventajosos con dosis que van desde 0,01 a 5 g de agente tensioactivo por kg de producto clorado pesado a tratar. La utilización de cantidades excesivamente importantes de agente tensioactivo puede engendrar en ciertas circunstancias emulsiones agua-productos clorados pesados que son estables. Conviene, en este caso, disminuir la dosis de agente tensioactivo.

15 20 Es innecesario decir que pueden utilizarse simultáneamente de acuerdo con la invención diversos agentes tensioactivos diferentes. En este caso, se prefiere sin embargo que el índice HLB de la mezcla satisfaga las condiciones definidas anteriormente, y conviene que cada uno de los compuestos que constituyen la mezcla tenga una solubilidad en agua que satisfaga las condiciones de solubilidad definidas anteriormente.

25 30 El agente tensioactivo puede introducirse en los productos pesados antes o después que éstos se hayan sometido a la destilación por arrastre con vapor. Una manera

de proceder particularmente ventajosa consiste en introducir el agente tensioactivo directamente en los productos pesados a tratar antes o durante la destilación por arrastre con vapor de agua. Este último modo de ejecución permite
5 realizar el procedimiento de acuerdo con la invención con un mínimo de manipulaciones y de pérdidas energéticas.

El agente tensioactivo puede introducirse en régimen continuo o en régimen discontinuo en los productos pesados a tratar.

10 Los productos clorados pesados tratados de acuerdo con la invención son productos de composición mal definida denominados igualmente "alquitranes". Estos productos están constituidos generalmente por un conjunto de sub-productos policlorados de punto de ebullición elevado, todos
15 ellos presentes generalmente en pequeñas concentraciones, lo que hace su recuperación y separación difícil y generalmente no rentable desde un punto de vista industrial.

Los productos clorados pesados que se pueden tratar de acuerdo con la invención pueden provenir de orígenes
20 diversos. Dichos productos resultan en general de la fabricación o de la purificación de productos clorados ligeros de un mismo origen o de diferentes orígenes. Por productos clorados ligeros, se entienden los compuestos clorados aromáticos que contienen menos de 10 átomos y con preferencia
25 de 6 a 8 átomos de carbono, y los compuestos alifáticos clorados, saturados o insaturados, de cadena recta o ramificada, cíclicos o no, que contienen menos de 8 átomos de carbono y con preferencia menos de 6 átomos de carbono.

El procedimiento de acuerdo con la invención se
30 aplica ventajosamente a los productos clorados pesados que

resultan de la fabricación de compuestos alifáticos que tienen menos de 4 átomos de carbono y más particularmente la fabricación del cloruro de vinilo, del 1,2-dicloroetano, del tricloroetileno, del percloroetileno, de los tricloroetanos y de los clorometanos. Se han obtenido resultados muy satisfactorios cuando se aplica el procedimiento a los productos clorados pesados resultantes de la fabricación del 1,2-dicloroetano.

Los productos clorados pesados pueden, antes, durante o después de la destilación por arrastre con vapor, someterse a diversos tratamientos químicos o físicos. Así, se puede, por ejemplo, introducir en los productos pesados con vistas a la destilación por arrastre con vapor de agua un compuesto básico con el fin de evitar una acidificación excesiva del medio debida a la formación de ácido clorhídrico generado por la descomposición de ciertos compuestos orgánicos clorados inestables en las condiciones operatorias.

La destilación por arrastre con vapor de agua puede efectuarse por cualquier técnica conocida a este efecto. La operación de arrastre con vapor no reviste en sí misma ningún carácter crítico para la presente invención. La temperatura y la presión del vapor introducido en los productos clorados pesados se eligen generalmente en función de la naturaleza de éstos. Estos parámetros no son críticos en sí mismos y son los utilizados habitualmente en las técnicas de arrastre con vapor de agua.

El arrastre con vapor se lleva a cabo generalmente durante un periodo tal que al menos 20% en volumen de los productos ligeros de partida sea arrastrado y recuperado en forma de producto de cabeza de la destilación. Este

grado de destilación no es crítico en sí mismo y puede variar de acuerdo con la composición de los productos clorados pesados tratados. Así, si éstos contienen una proporción grande de productos ligeros recuperables y valiosos, se eligen grados de destilación más elevados. En la recuperación de los subproductos de la fabricación del 1,2-dicloroetano se trabaja generalmente con grados de destilación comprendidos entre 25% y 85%; ventajosamente, los grados de destilación varían entre 35% y 80%.

La fracción de cabezas recogida en el procedimiento de acuerdo con la invención está constituida por una fracción orgánica y una fase acuosa diferenciada. La fracción orgánica está constituida generalmente por el producto principal de la fabricación de partida y por los subproductos ligeros principales de esta fabricación. Estos productos orgánicos se separan finalmente en las columnas de destilación del ciclo de fabricación del productos clorado ligero de partida a las que se recircula la fracción de cabeza. La fase acuosa recogida en cabeza tiene una pureza superior al 99%.

La fracción de colas restante después de la operación de arrastre con vapor de agua está constituida igualmente, gracias a la incorporación del agente tensioactivo, por dos fases bien diferenciadas. La fase orgánica está constituida por residuos clorados pesados, no recuperables actualmente, que pueden almacenarse con vistas a una utilización eventual ulterior o que pueden destruirse por los medios utilizados habitualmente a este efecto, tales como la combustión en el mar. La fracción acuosa diferenciada recuperada como colas tiene, exactamente igual que la fase acuosa recogida con la fracción de cabezas una pureza superior

al 99%. A partir de este momento, se pueden reutilizar ventajosamente las fases acuosas, recogidas en cabeza y en fondo, en un nuevo ciclo de arrastre con vapor.

5 Los ejemplos que siguen se dan con carácter no limitante.

Ejemplo 1

10 En un matraz de fondo redondo Wulff de 1 litro se introducen 100 cm³ (125 g) de productos clorados pesados, resultantes de la fabricación de 1,2-dicloroetano, cuya composición, determinada por cromatografía en fase de vapor, se da en la Tabla 1 y 0,5 gramos por litro de productos clorados pesados utilizados, de agente tensioactivo TENSOXID S20, vendido por la firma TENSIA y que es un condensado de óxido de etileno sobre amina de sebo.

15 El matraz de fondo redondo se calienta a continuación a 90°C y se hace pasar vapor de agua a la presión atmosférica y en régimen continuo a través de la mezcla de productos clorados de acuerdo con la técnica bien conocida de la destilación por arrastre con vapor de agua. El producto orgánico arrastrado por el vapor de agua se condensa y se recupera en una probeta graduada de 200 cm³. La destilación se detiene cuando la probeta contiene 75 cm³ de productos clorados arrastrados (grado de destilación: 75%). Las fracciones orgánica y acuosa diferenciadas recogidas en cabeza y las fracciones orgánica y acuosa diferenciadas recogidas como colas del matraz de fondo redondo de 1 litro se analizan seguidamente por cromatografía en fase de vapor y los resultados se recogen en la Tabla 1.

TABLA 1

Compuestos	Composición en producto pesado		FRACCION DE CABEZAS				FRACCION DE COLAS			
			Fase orgánica		fase acuosa		Fase orgánica		Fase acuosa	
			Canti- dad g	Conte- nido g/kg	Canti- dad g	Conte- nido g/kg	Canti- dad g	Conte- nido g/kg	Canti- dad g	Conte- nido g/kg
1,2-dicloroetano	25,0	200	24,38	260	0,06	2,1	0,34	11,0	0,03	0,45
1,1,2-tricloroetano	55,38	443	44,91	479	0,05	1,8	9,22	295	0,14	2,0
1,3-dicloropropano	1,23	9,8	0,76	8,1	<0,01	0,02	0,12	3,7	-	-
3,4-diclorobuteno-1	0,48	3,8	0,34	3,6	-	-	-	-	-	-
1,2-diclorobutano	2,63	21	1,50	16,0	<0,01	0,01	0,47	15,0	<0,01	0,03
Diversos	24,28	194,4	16,69	178,0	<0,01	0,02	4,09	131	0,06	0,89
Compuestos pesados no identificados e identificados	16	128	5,18	55,2	<0,01	0,15	17,0	544	0,20	5,4
TOTAL	125,0		93,76		0,12		31,24		0,43	

N.B.- Las transformaciones de g/kg a g se han efectuado así
milando el peso específico de los compuestos pesados al del
1,2-dicloroetano (1,25). Los compuestos diversos están cons-
tituidos particularmente por percloroetileno, 1,3-diclorobu-
5 teno-cis, 1,3-diclorobuteno-trans, 1,1,1,2-tetracloroetano
y 1,1,2-tricloropropano.

La fase acuosa recuperada en cabeza contiene
igualmente 0,03 g de productos más ligeros que el 1,2-diclo-
roetano (cloruro de metileno, 1,1-dicloroetano, cloroformo,
10 1,2-dicloroetileno-cis y trans).

Ejemplo 2.

Se ha repetido el ejemplo 1, pero partiendo de
productos clorados pesados obtenidos a partir de una fabri-
15 cación de 1,2-dicloroetano de otro origen y de un contenido
de agente tensioactivo TENSOXID S20 de 1 g por litro de pro-
ductos clorados pesados utilizados.

Las condiciones operatorias son las mismas que
las del ejemplo 1, con la excepción del grado de destila-
20 ción, que se ha limitado al 50%.

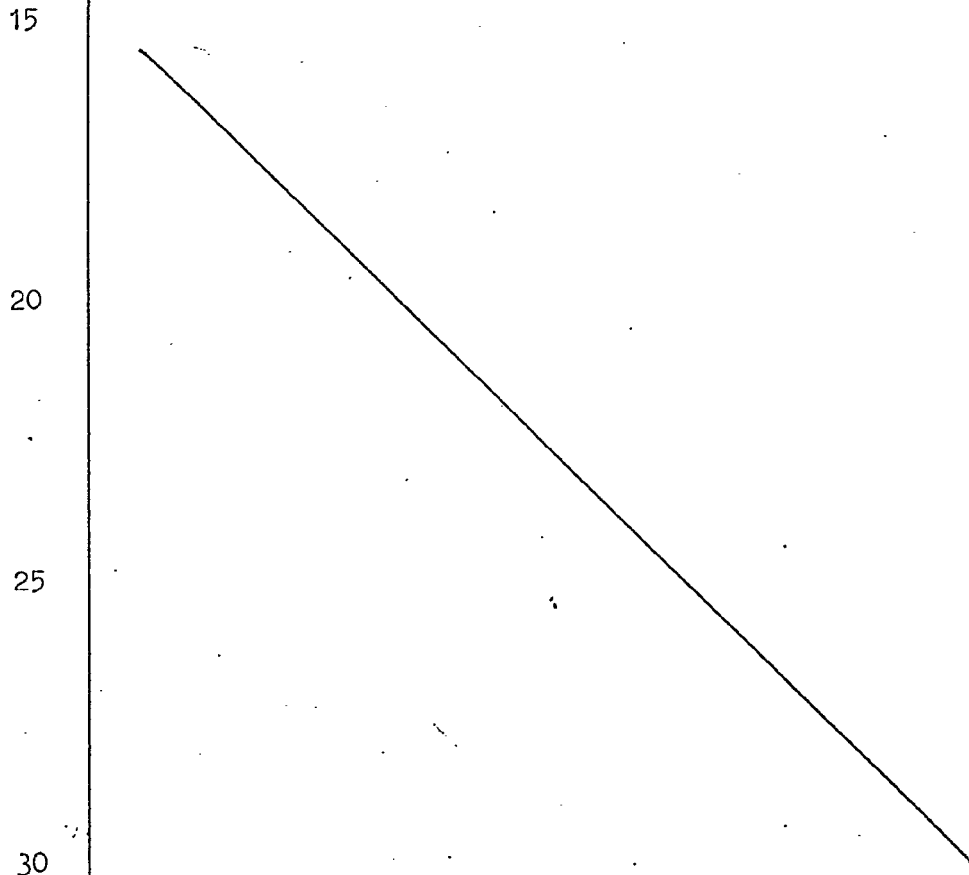
Los resultados obtenidos se reúnen en la Tabla 2
a continuación.

TABLA 2

Compuestos	Composición en producto pesado		FRACCIÓN DE CABEZAS				FRACCIÓN DE COLAS			
	canti- dad g	con- te- nido g/kg	Fase orgánica		Fase acuosa		Fase orgánica		Fase acuosa	
			canti- dad g	con- te- nido g/kg	canti- dad g	con- te- nido g/kg	canti- dad g	con- te- nido g/kg	canti- dad g	con- te- nido g/kg
Ligeros	1,58	12,6	1,16	18,6	-	-	1,49	23,8	0,12	2,3
1,2-dicloroetano	19,5	156	17,37	278	0,03	2,46	2,94	47	0,01	0,53
Medios	0,25	2,0	0,15	2,5	-	-	0,11	1,7	-	-
tricloroetileno	0,11	0,9	0,04	0,7	-	-	0,06	1,0	-	-
1,1,2-tricloroetano	65,6	525	33,1	530	0,04	2,74	31,9	511	-	-
percloroetileno	8,75	70	4,81	77	<0,01	0,02	3,69	59	-	-
1,1,1,2-tetracloroetano	6,75	54	2,19	35	-	-	4,06	65	-	-
1,1,2,2-tetracloroetano	5,5	44	1,38	22	-	-	3,75	60	-	-
1,4-diclorobutano	6,63	53	1,19	19	-	-	5,72	90	-	-
Pesados	10,15	81	1,19	19	-	-	8,81	141	-	-
TOTAL	125,0		62,58		0,07		62,43		0,13	

5 N.B.- Las transformaciones de g/kg a g se han efectuado así
 milando el peso específico de los compuestos pesados al del
 1,2-dicloroetano (1,25). Los compuestos ligeros son produc-
 tos del tipo cloroformo y 1,1-dicloroetano. Los compuestos
 medios y pesados son productos que no han sido identifica-
 dos.

10 Se puede deducir de los resultados observados que
 la separación en fases diferenciadas separables es casi per-
 fecta y que la recuperación de productos ligeros recupera-
 bles (1,2-dicloroetano y 1,1,2-tricloroetano) es respectiva-
 mente de 99% y de 80% para un grado de destilación de 75%
 (ejemplo 1); estos valores alcanzan todavía 90% y 55% para
 un grado de destilación que no sobrepasa el 50% (ejemplo 2).
 Además, las fases acuosas obtenidas son casi puras.



REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

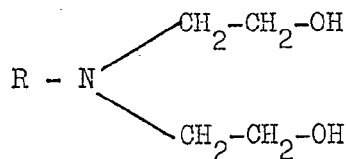
10 1ª.- Un procedimiento para el tratamiento de los productos pesados resultantes de la fabricación de hidrocarburos clorados, según el cual se someten los productos pesados a una destilación por arrastre con vapor de agua, caracterizado por el hecho de que se lleva a cabo la destilación en presencia de un agente tensioactivo no soluble en agua.

15 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que el mismo se aplica a productos pesados resultantes de la fabricación del 1,2-dicloroetano.

20 3ª.- Un procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado por el hecho de que se utiliza un agente que posee un índice HLB comprendido entre 4 y 7.

25 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado por el hecho de que se utiliza una amina grasa mono-, di- ó tri-etoxilada.

30 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4ª, caracterizado por el hecho de que se utiliza una amina grasa etoxilada de fórmula general



5 en la cual R representa un radical alcoholo que tiene de 16 a 20 átomos de carbono.

6ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5ª, caracterizado por el hecho de que R es un radical alcoholo que tiene 18 átomos de carbono.

10 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado por el hecho de que se utiliza el agente tensioactivo a razón de 0,005 a 10 g/kg de producto pesado clorado tratado.

15 8ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE LOS PRODUCTOS PESADOS RESULTANTES DE LA FABRICACION DE HIDROCARBUROS CLORADOS".

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

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

Madrid, 11.MAR.1960

P.A.

25 **Fernando de Elizaburu**
Por Poder.

30