

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 878**

51 Int. Cl.:

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 17/383 (2006.01)

C07C 21/06 (2006.01)

C08F 14/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2012 PCT/EP2012/074344**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.06.2013 WO13083555**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2012 E 12797883 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018 EP 2788308**

54 Título: **Proceso para la fabricación de monómero de cloruro de vinilo (VCM) y de poli(cloruro de vinilo) (PVC)**

30 Prioridad:

06.12.2011 EP 11192035

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

18.06.2018

73 Titular/es:

**SOLVAY SA (100.0%)
Rue de Ransbeek, 310
1120 Brussels, BE**

72 Inventor/es:

**SALTO, ANDREA;
MARTIN CARNICERO, MARIA;
DEGRAEVE, PAUL JULIUS y
LEMPEREUR, MICHEL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 672 878 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la fabricación de monómero de cloruro de vinilo (VCM) y de poli(cloruro de vinilo) (PVC)

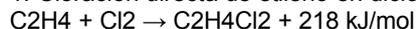
5 La presente invención se refiere a un proceso para la fabricación de monómero de cloruro de vinilo (VCM).

Para producir VCM, generalmente se emplean dos métodos: la hidroclicación de acetileno y las deshidroclicación de dicloruro de etileno (1,2-dicloroetano) o EDC. Lo último sucede, generalmente, por craqueo térmico y el EDC usado, por lo tanto, generalmente se obtiene por cloración directa y/u oxiclación de etileno.

10 Como se explica concretamente en "Chemical Process Design: Computer-Aided Case Studies", Alexandre C. Dimian y Costin Sorin Bildea, Copiright © 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 978-3-527-31403-4, capítulo 7 titulado: "Vinil Chloride Monomer Process", hasta la fecha, la mayoría de las tecnologías de VCM se basan en procesos "equilibrados".

15 Por esto se entiende que todos los intermedios y subproductos se reciclan de manera que se asegura un cierre hermético del equilibrio de material a únicamente VCM como producto final, partiendo de etileno, cloro y oxígeno. Las etapas químicas principales implicadas son:

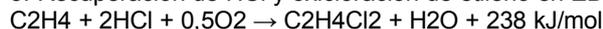
20 1. Cloración directa de etileno en dicloruro de 1,2-etileno (EDC):



2. Craqueo térmico (pirólisis) de EDC en VCM:

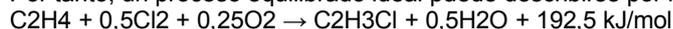


3. Recuperación de HCl y oxiclación de etileno en EDC:



25

Por tanto, un proceso equilibrado ideal puede describirse por la siguiente ecuación global:



30 Como se expone anteriormente, el producto de reacción de la reacción de pirólisis es una mezcla gaseosa de VCM y HCl y como esta reacción, de hecho, no se completa totalmente, también hay EDC sin convertir presente en dicha mezcla. Esta mezcla gaseosa, que generalmente está a alta temperatura (aproximadamente 500°C), se enfría rápidamente por inactivación y después se condensa y la mezcla de gas + líquido así obtenida se somete después a separación, generalmente por destilación y generalmente usando al menos dos etapas /columnas:

35 Columna 1 (o columna de HCl): suministro: (VCM + HCl + EDC) del craqueador/parte superior: HCl (+C₂H₂)/parte inferior: (VCM + EDC)

Columna 2 (o columna de VCM): suministro: (VCM + EDC) de la columna 1/parte superior: VCM crudo/parte inferior: EDC sin convertir.

40 Este mismo documento expone, concretamente en el subcapítulo 7.7, varias maneras de ahorrar energía en un proceso "equilibrado" como se describe anteriormente. Una de estas maneras consiste en usar la entalpía de la corriente de salida del craqueador después de haberla inactivado (para evitar la descomposición del VCM producido y para retirar el coque y otras impurezas) para asegurar la función de recalentador de la columna 2. Esto es posible en el proceso detallado en ese documento a causa de las temperaturas respectivas en la corriente de salida (139°C) y en el recalentador (129°C). Sin embargo, en muchos procesos industriales, la columna 2 funciona a mayor temperatura (y presión) de modo que no puede aplicarse esta solución.

45 La solicitud de patente CA 1127669 también divulga el uso de la entalpía de la corriente de salida del craqueador para asegurar la función del recalentador de la columna 2, pero antes de haber inactivado dicha corriente para que tenga suficiente calor (temperatura) disponible para asegurar dicha función, considerando el hecho de que dicho recalentador funciona a una temperatura de al menos 200°C.

50 La presente invención tiene el objetivo de proporcionar una nueva vía de ahorro de energía en un proceso de fabricación de VCM, que también se centra en este consumo de energía de la columna de VCM, pero permite usar una corriente de menor contenido térmico.

55 A este efecto, la invención se refiere a un proceso para la fabricación de monómero de cloruro de vinilo (VCM), que comprende las etapas de:

1. someter 1,2-dicloroetano (EDC) a pirólisis para generar una mezcla gaseosa que comprenda VCM, HCl y EDC
2. inactivar y finalmente enfriar y/o condensar dicha mezcla gaseosa en una mezcla de líquido + gas
- 60 3. someter dicha mezcla de líquido + gas a una primera etapa de separación para retirar sustancialmente todo el HCl de la misma, para dejar una corriente que consista sustancialmente en VCM y EDC
4. someter dicha corriente de VCM + EDC a una segunda etapa de separación para obtener una corriente de VCM sustancialmente puro y una corriente de EDC sin convertir, de acuerdo con lo cual, se usa un intercambiador de calor para calentar la corriente de VCM + EDC antes de suministrarla a una columna de destilación en la etapa 4, estando accionado dicho intercambiador de calor por una corriente de fluido caliente disponible en una cualquiera de las etapas 2 a 4 del proceso, pero después de la inactivación de la etapa 2.

65

- 5 En lo anterior, el término "sustancialmente" significa, de hecho, que únicamente permanece una cantidad limitada de impurezas (típicamente: un pequeño % en peso o menos) en dichas corrientes. En cuanto a la expresión "una corriente de fluido caliente disponible en una cualquiera de las etapas 1 a 4 del proceso", tiende a indicar cualquier corriente de fluido (gas y/o mezcla de gas + líquido) que entra, está dentro o abandona cualquiera de dichas etapas.
- 10 En una primera realización de la invención, el intercambiador de calor se acciona por al menos parte de la corriente de EDC sin convertir obtenida en la etapa 4.
- 15 En una segunda realización de la invención, el intercambiador de calor se acciona por una corriente de mezcla caliente que comprende VCM, HCl y EDC disponible en la etapa 2 después de la inactivación.
- 20 En la etapa 1 del proceso de acuerdo con la invención, las condiciones en las que puede realizarse la pirólisis son conocidas para los expertos en la materia. Esta pirólisis se obtiene ventajosamente mediante una reacción en fase gaseosa en un horno tubular. Las temperaturas habituales de pirólisis son entre 400 y 600°C con preferencia por el intervalo entre 480°C y 540°C. El tiempo de residencia es ventajosamente entre 1 y 60 s con preferencia por el intervalo de 5 a 25 s. La tasa de conversión del EDC está limitada ventajosamente a un 45 hasta un 75% para limitar la formación de subproductos y la obstrucción de los tubos del horno. Típicamente, la mezcla gaseosa que proviene de la pirólisis está a una presión de 10 a 25 barg.
- 25 En la etapa 2 del proceso de acuerdo con la invención, esta mezcla gaseosa en primer lugar se refrigera en un dispositivo de inactivación (torre generalmente) y, después de ello, generalmente se condensa parcialmente usando al menos un condensador, pero preferiblemente, al menos 2 o incluso más preferiblemente: un tren de condensadores sucesivos. Como se usa en este documento, "dispositivo de inactivación" es un dispositivo para eliminar algunos componentes de los gases (concretamente partículas de coque que se generan normalmente durante la pirólisis) de los mismos, poniendo una cantidad suficiente de medio de inactivación líquido (generalmente una mezcla líquida de VCM + HCl + EDC reciclada de la etapa de condensación posterior) en contacto con los mismos. Después de inactivarlos, la temperatura de los gases generalmente está por debajo de 200°C, preferiblemente por debajo de 180°C e incluso más preferiblemente, por debajo de 150°C. Dicho bajo contenido térmico, no permitiría asegurar la función térmica de la columna de VCM, pero es suficiente para calentar la entrada (suministro) de dicha columna de acuerdo con la presente invención.
- 30 Al final de la etapa 2, cuando dicha etapa también comprende condensación parcial, la temperatura de los gases generalmente está comprendida entre 25 y 50°C y la presión se adapta entre la presión de la etapa 1 y la presión de funcionamiento de la primera etapa de separación 3.
- 35 En una realización preferida de la invención, se usan al menos 2 condensadores que tienen cada uno una corriente de entrada y una corriente de salida y el intercambiador de calor se acciona por al menos parte de la corriente de entrada del último condensador.
- 40 Preferiblemente, la primera etapa de separación 3 del proceso de acuerdo con la invención implica una columna de destilación que separa HCl en la parte superior de VCM y EDC en la parte inferior. Esta columna se hace funcional preferiblemente a una presión de 9 a 14 barg. El HCl separado en la parte superior puede usarse en una unidad de oxidación (por ejemplo, para generar EDC a partir de etileno) o para cualquier otro fin. Una unidad de refrigeración se usa preferiblemente en la parte superior de esta columna para licuar el HCl requerido para el reflujo de la columna. Pueden usarse bandejas de tamiz o bandejas de válvulas en esta columna.
- 45 Preferiblemente, la segunda etapa de separación 4 del proceso de acuerdo con la invención implica una columna de destilación que separa VCM en la parte superior mientras que el EDC sin convertir se purga en la parte inferior. Esta columna se hace funcionar preferiblemente a una presión de 4 a 8 barg dependiendo de la temperatura del líquido de refrigeración (habitualmente agua de refrigeración) disponible para la condensación en la parte superior de la columna. El VCM requerido para el reflujo de la columna y el VCM producido se condensan. Pueden usarse bandejas de tamiz o bandejas de válvulas en esta columna.
- 50 De acuerdo con la invención, el intercambiador de calor puede ser de cualquier tipo. Es preferiblemente un intercambiador de calor multitubular, un intercambiador de calor de espiral o un intercambiador de calor Compabloc®. Los intercambiadores de calor multitubulares son más particularmente preferidos.
- 55 La presente invención se ilustra de una manera no limitante por las figuras 1 a 3 adjuntas, que muestran algunas realizaciones preferidas de la misma. En estas figuras, números de referencia idénticos indican artículos idénticos o similares.
- 60 La figura 1 muestra una disposición típica de columnas de HCl y VCM de acuerdo con la técnica anterior, y las figuras 2 y 3 muestran dos realizaciones diferentes de disposiciones de acuerdo con la invención.
- 65 Como puede observarse a partir de la figura 1, una mezcla gaseosa (4) de (HCl + VCM + EDC) que proviene de una

sección de pirólisis de EDC y su unidad de inactivación posterior (no mostrada), se condensa en primer lugar en 2 condensadores (3 y 3'), después se separa en 2 etapas:

- el HCl (5) se separa en la parte superior de la columna de HCl (1), y una mezcla (VCM + EDC) (6) se dirige a la columna de VCM (2);

5 - el VCM (7) se separa en la parte superior de la columna de VCM (2);

- el EDC sin convertir (8) se separa en la parte inferior de la columna de VCM y se recicla a una sección de purificación de EDC (no mostrada).

10 En esta disposición típica, la mezcla (VCM + EDC) (6) se envía directamente a la columna de VCM (2), que tiene un condensador de VCM (12) y un tambor de reflujo (9) en la corriente de VCM, y un recalentador (10) a la parte inferior.

15 En una primera realización de la invención, ilustrada en la figura 2, se instala un intercambiador de calor (11) entre el suministro (6) y la parte inferior de la columna de VCM (2). Esta disposición da lugar a una reducción del consumo de energía del recalentador (10), con un impacto muy bajo sobre la función térmica del condensador de VCM (12).

20 En una segunda realización de la invención, ilustrada en la figura 3, se instala un intercambiador de calor (11) entre el suministro (6) de la columna de VCM (2) y la mezcla de HCl/VCM/EDC que proviene de la pirólisis (4) y su unidad de inactivación posterior (no mostrada), justo antes de que dicha mezcla entre en el segundo condensador (3'). Como puede observarse en esta figura, no toda la mezcla que proviene de la pirólisis pasa a través de este intercambiador de calor (11), sino que, en su lugar, una parte se desvía. Esta disposición también da lugar a una reducción del consumo de energía del recalentador (10).

25 Las realizaciones descritas anteriormente han sido objeto de simulaciones numéricas usando el programa informático ASPEN, del que se encontrarán los resultados en las tablas 1 y 2 a continuación.

30 La tabla 1 es el resultado de una simulación numérica usando la versión V7.2 del programa informático Aspen y que compara el diseño clásico (representado en la figura 1) y el diseño de la figura 2 usando las condiciones expuestas en dicha tabla 1.

La tabla 2 es el resultado de una simulación numérica usando la versión 2004.1 del programa informático Aspen y que compara el diseño clásico (representado en la figura 1) y el diseño de la figura 3 usando las condiciones expuestas en dicha tabla 2.

35 Como puede observarse en estas tablas, tanto el diseño de la figura 2 como el de la figura 3 dan lugar a una reducción sustancial de la función (consumo de energía) del recalentador (10).

Tabla 1

	ID	4	5	6	7	8	10	12
FIG 1.								
Caudal de masa	kg/s	27,218	6,316	20,902	10,656	10,246	x	x
Caudal de vol.	m3/h	892,389	974,749	82,366	43,166	36,178	x	x
Fracción de vapor	kg/kg	0,19	1,00	0,00	0,00	0,00	x	x
Temperatura	C	34,6	-27,7	89,6	31,7	147,6	x	x
Presión	bar_a	12,3	11,5	12,2	4,8	5,2	x	x
Función	kW	x	x	x	x	x	5557,92	5821,49

	ID	4	5	6	6'	7	8	8'	10	11	12
FIG 2.											
Caudal de masa	kg/s	27,22	6,32	20,90	20,90	10,66	10,25	10,25	x	x	x
Caudal de vol.	m3/h	892,39	974,75	1307,14	1976,58	43,17	36,18	32,44	x	x	x
Fracción de vapor	kg/kg	0,19	1,00	0,22	0,32	0,00	0,00	0,00	x	x	x
Temperatura	C	34,6	-27,7	58,3	62,6	31,7	147,6	77,6	x	x	x
Presión	bar_a	12,3	11,5	5,2	5,0	4,8	5,2	4,8	x	x	x
Función	kW	x	x	x	x	x	x	x	4557,1	1012,5	5833,3

Tabla 2

FIG 1.	ID	4	5	6	7	8	10	12
Caudal de masa	kg/s	36,57	7,85	28,98	13,23	15,75	x	x
Caudal de vol.	m ³ /h	4747,9	1212,4	112,6	53,8	55,3	x	x
Fracción de vapor	kg/kg	1	1	0	0	0	x	x
Temperatura	C	133,3	-27,7	93,5	36,7	155,6	x	x
Presión	bar_a	13,5	11,5	12,2	5,5	6,1	x	x
Función	KW	x	x	x	x	x	8079	7820

FIG 3.	ID	4	4'	4"	5	6	6'	7	8	10	11	12
Caudal de masa	kg/s	36,57	8,48	8,48	7,85	28,99	28,99	13,23	15,75	x	x	x
Caudal de vol.	m ³ /h	4748,1	1101,6	791,0	1212,4	112,7	483,2	53,8	55,3	x	x	x
Fracción de vapor	kg/kg	1,00	1,00	0,65	1,00	0,00	0,11	0,00	0,00	x	x	x
Temperatura	C	133,3	133,3	103,5	-27,7	93,5	97,3	36,7	155,6	x	x	x
Presión	bar_a	13,5	13,5	13,3	11,5	12,2	12,0	5,5	6,1	x	x	x
Función	KW	x	x	x	x	x	x	x	x	6979	1100	7820

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la fabricación de monómero de cloruro de vinilo (VCM), que comprende las etapas de:

- 5 1. someter 1,2-dicloroetano (EDC) a pirólisis para generar una mezcla gaseosa que comprende VCM, HCl y EDC
 2. inactivar y finalmente enfriar además y/o condensar dicha mezcla gaseosa hasta una mezcla de líquido + gas
 3. someter dicha mezcla de líquido + gas a una primera etapa de separación para retirar sustancialmente todo el HCl de la misma para dejar una corriente que consiste sustancialmente en VCM y EDC
10 4. someter dicha corriente de VCM + EDC a una segunda etapa de separación para obtener una corriente de VCM sustancialmente puro y una corriente de EDC sin convertir,

de acuerdo con lo cual, se usa un intercambiador de calor para calentar la corriente de VCM + EDC antes de suministrarla a una columna de destilación en la etapa 4, estando accionado dicho intercambiador de calor por una corriente de fluido caliente disponible en una cualquiera de las etapas 2 a 4 del proceso, pero después de la inactivación de la etapa 2.

15 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el intercambiador de calor se acciona por al menos parte de la corriente de EDC sin convertir obtenida en la etapa 4.

20 3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el intercambiador de calor se acciona por una corriente de mezcla caliente que comprende VCM, HCl y EDC disponible en la etapa 2 después de la inactivación.

25 4. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que en la etapa 2, la mezcla gaseosa que abandona la etapa 1 en primer lugar se enfría en un dispositivo de inactivación y, después de ello, se condensa parcialmente usando al menos un condensador.

30 5. Proceso de acuerdo con la reivindicación precedente, en el que el dispositivo de inactivación usa un medio de inactivación líquido que es una mezcla líquida de VCM + HCl + EDC reciclada de una etapa de condensación posterior.

 6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, en el que se usan al menos 2 condensadores que tienen, cada uno, una corriente de entrada y una corriente de salida, y en el que el intercambiador de calor se acciona por al menos parte de la corriente de entrada del último condensador.

35 7. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la primera etapa de separación 3 implica una columna de destilación que separa el HCl en la parte superior de VCM y EDC en la parte inferior.

40 8. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la segunda etapa de separación 4 implica una columna de destilación que separa el VCM en la parte superior, mientras el EDC sin convertir se purga en la parte inferior.

45 9. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el intercambiador de calor es un intercambiador de calor multitubular, un intercambiador de calor de espiral o un intercambiador de calor Compabloc®.

 10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el intercambiador de calor es un intercambiador de calor multitubular.

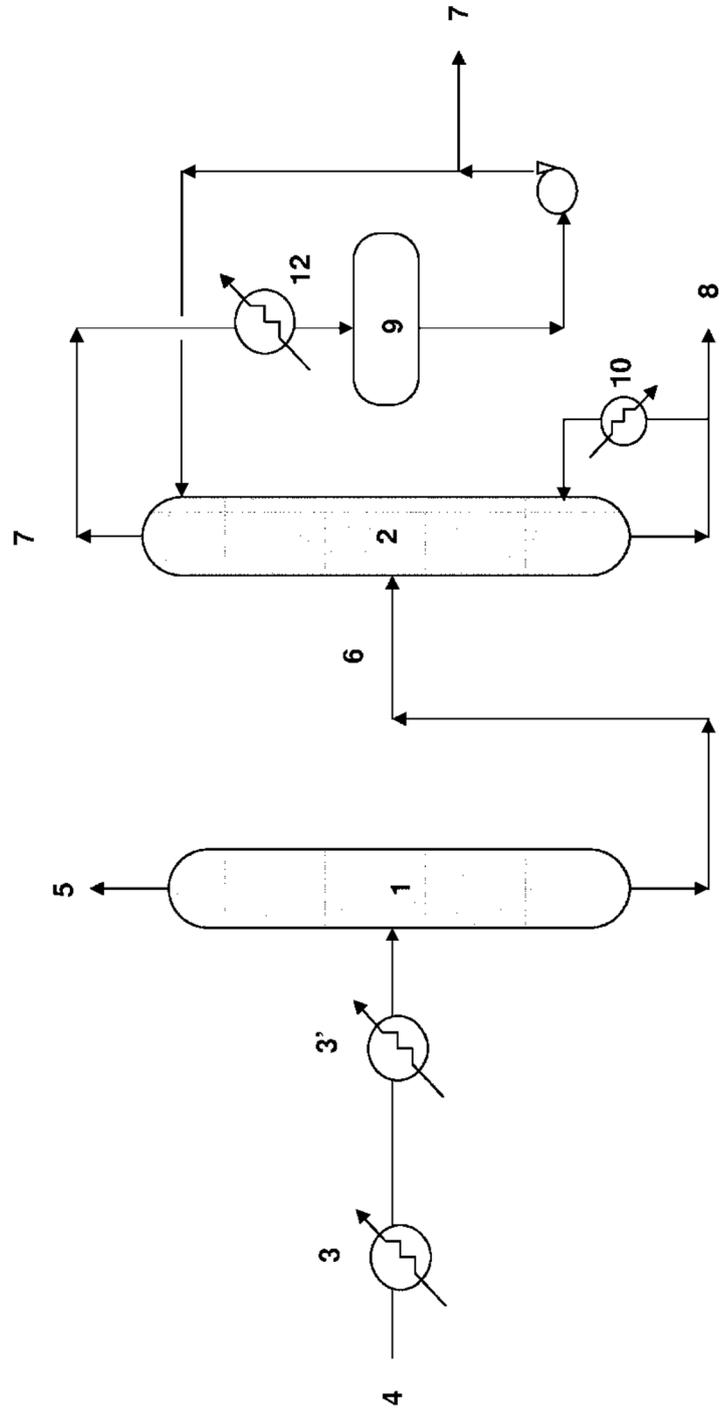
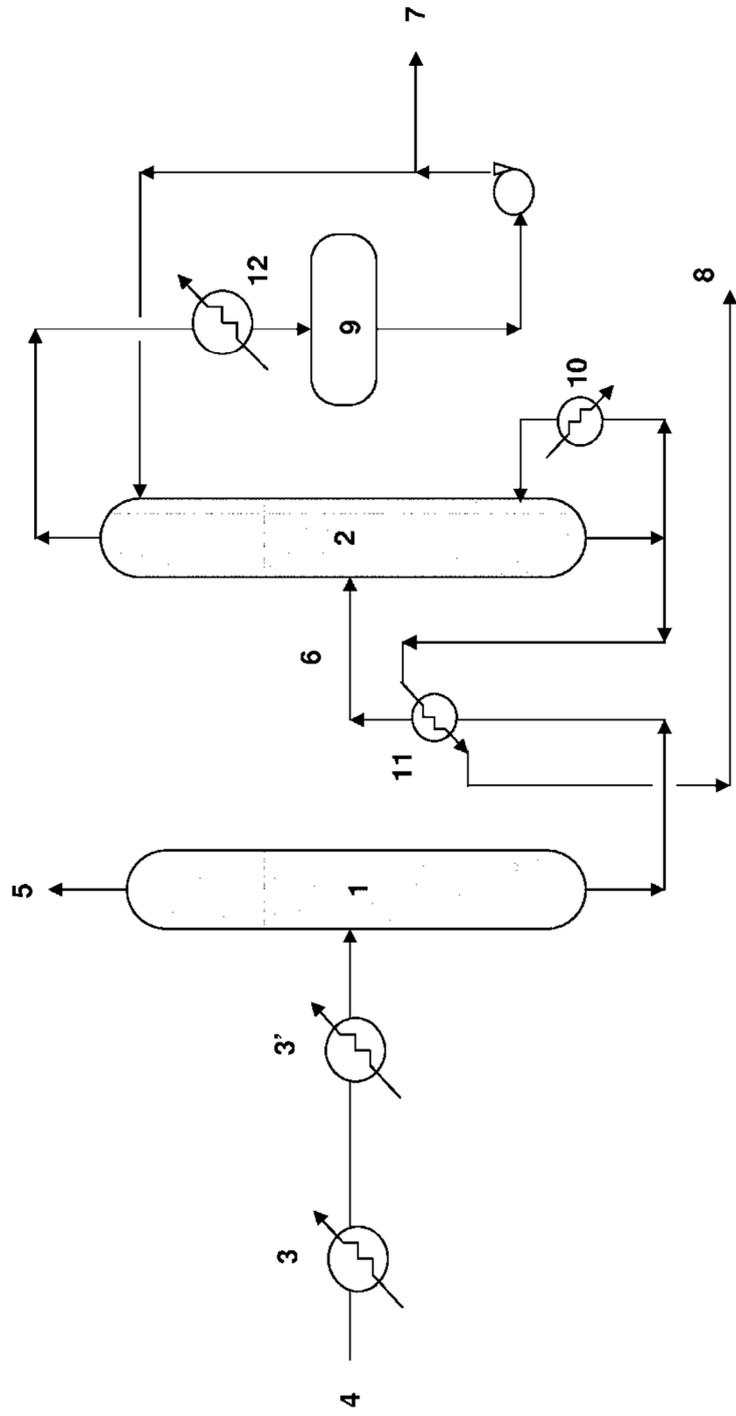


Fig. 1

Fig. 2



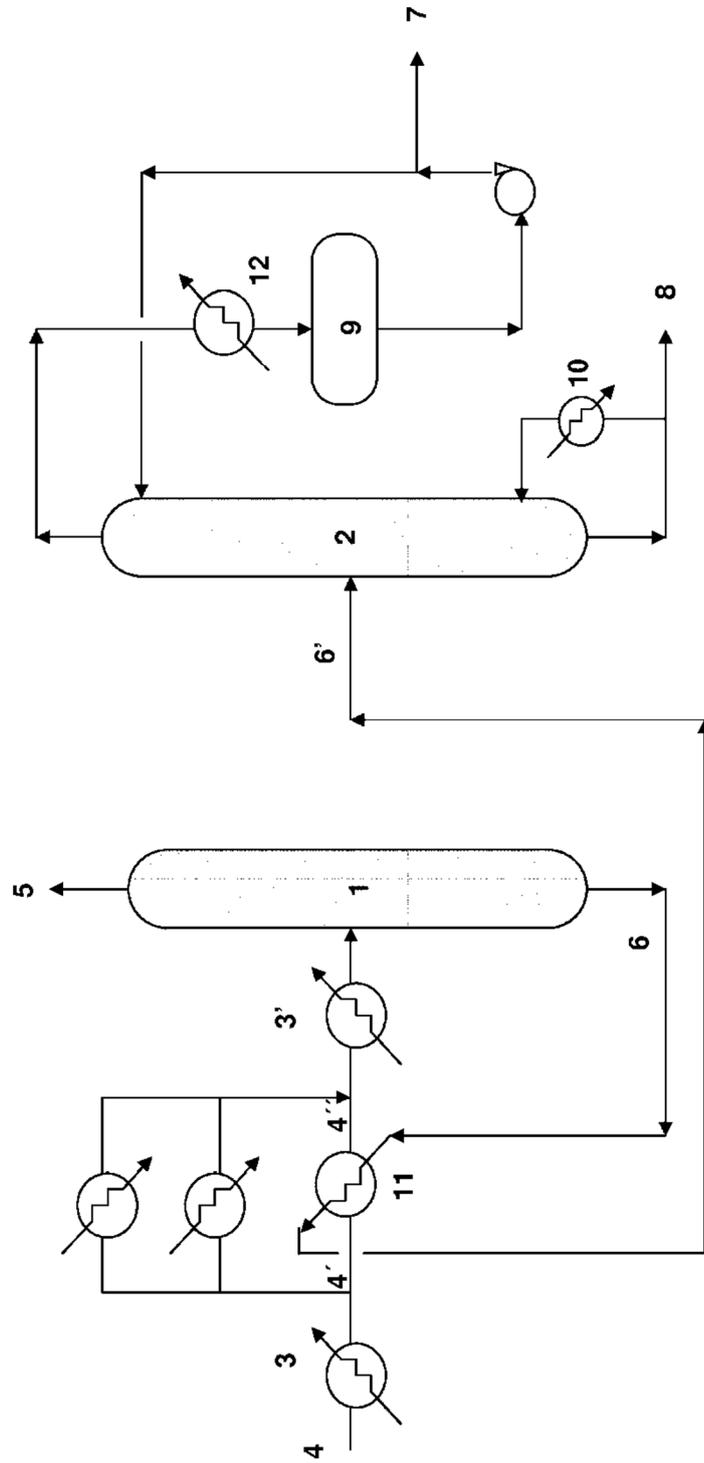


Fig. 3