

PATENTE DE INVENCION



Ref: Your Case No. 33004/L-226/227 Comb.

302203

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de purificación de cloruro de vinilo".

=====

Solicitante:

MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana, residente en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri, EE.UU. de A.

=====

Esta invención se relaciona con la purificación de cloruro de vinilo y más particularmente con la separación de cantidades menores de ClH del mismo.

5. El cloruro de vinilo es uno de los más impor-



- tantes monómeros del comercio. Se usa profusamente en la producción de resinas o plásticos sintéticos como polímero homogéneo o como constitutivo de un número de polímeros y/o interpolímeros con otros compuestos polimerizables. Para poderse destinar a tal uso, el producto monómero ha de tener una pureza extremadamente elevada. De lo contrario, en los métodos de polimerización habituales, el ritmo de polimerización resulta seriamente disminuido y la calidad del producto de polimerización puede resultar adversamente afectada. Unos disminuidos ritmos de polimerización, por ejemplo, afectan directamente a los niveles de producción en el mismo orden, puesto que muchos de los procedimientos de polimerización son operaciones por cargas en las que el elemento tiempo es un factor esencial para establecer y satisfacer los planes de producción. La presencia de ClH, que constituye una impureza común en el cloruro de vinilo, incluso en cantidades tan pequeñas como de diez partes por millón de partes de cloruro de vinilo, es particularmente indeseable porque causa el desarrollo de un color amarillo en el monómero, que es subsiguientemente transmitido al polímero. Esta impureza también da lugar a problemas en el ciclo de polimerización, debido a la necesidad de un rígido control del pH en la reacción de polimerización a fin de producir polímero dotado de las deseadas propiedades físicas, particularmente respecto al tamaño de partículas. Así, es altamente deseable producir cloruro de vinilo sustancialmente exento de ClH, es decir que contenga menos de una parte por millón del mismo.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

302203

- 3 -



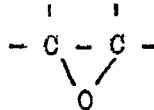
- Los métodos ordinarios de purificaciones, tales como la destilación fraccional, no eliminan el ClH satisfactoriamente y, por consiguiente, se requiere alguna clase de tratamiento adicional para proporcionar
5. monómero de cloruro de vinilo que satisfaga las rigidas especificaciones respecto a esta impureza. Tales tratamientos incluyen, por ejemplo, el lavado o depuración del cloruro de vinilo en fase vapor con una solución cáustica acuosa, o el paso del monómero en fase líquida a través de un depurador cáustico sólido.
10. Una adecuada separación mediante el último método resulta prohibitivamente costoso debido al tamaño de las capas requeridas para una eficiente separación o a la necesidad de cargar tal depurador con otros reactivos
15. y/o absorbentes. Asimismo, pueden ser arrastradas partículas de cáustico sólido, con nocivo efecto sobre las propiedades del polímero, tales como resistividad eléctrica. El lavado con cáustico húmedo es eficiente, pero cuando se emplea este método el cloruro de vinilo
20. ha de someterse a un tratamiento secundario para su secado, que es costoso y requiere tiempo. Igualmente, algunas operaciones adicionales después de la purificación por destilación ofrece buenas posibilidades de nueva contaminación del cloruro de vinilo.
25. Por consiguiente, es un objeto de la presente invención proporcionar un método perfeccionado de obtención de cloruro de vinilo de pureza extremadamente elevada.
- Otro objeto de la invención es la provisión de
30. un método de purificación de cloruro de vinilo que con-



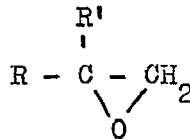
tenga impurezas que no pueden separarse fácilmente por destilación.

5. Es un objeto específico de la invención proporcionar un procedimiento para la separación de cantidades menores de ClH del cloruro de vinilo.

10. Estos y otros objetos y ventajas de la invención, que resultarán evidentes por la siguiente descripción, se consiguen sometiendo el cloruro de vinilo a destilación fraccional en presencia de un compuesto que contenga por lo menos un grupo 1,2-epoxilo u oxirano, es decir un grupo



En la versión preferida de la invención, se introduce en la columna de fraccionamiento un compuesto epoxilo de fórmula



15. en la que R puede ser un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, haloalquilo, cicloalquilo, alquileno, cicloalquileno, arilo, aralquilo, o alcarilo, y R' puede ser hidrógeno o un grupo alquilo, o una solución de tal compuesto en un disolvente adecuado, en un punto
20. situado por lo menos varios platillos por encima del punto en que se introduce el cloruro de vinilo. El cloruro de vinilo ascendente que contiene ClH es depurado por el compuesto epoxilo que desciende por la columna y es retirado por arriba sustancialmente exento de ClH.



- La clorohidrina formada continúa descendiendo por la columna junto con algún compuesto epoxilo sin reaccionar y estos compuestos son expulsados del sistema en la corriente de los fondos. El procedimiento es de fácil realización sobre una base continua y puede controlarse fácilmente para asegurarse de que se añade solamente la cantidad mínima de compuesto epoxilo requerida para mantener al ClH al deseado nivel. Sin embargo, no se excluyen otros puntos de adición del compuesto epoxilo. Por ejemplo, el compuesto epoxilo puede añadirse a la corriente de alimentación de cloruro de vinilo antes de su introducción en la columna de fraccionamiento, o bien puede añadirse parte del compuesto epoxilo a la alimentación de cloruro de vinilo a la columna de fraccionamiento e introducirse parte directamente en dicha columna.
- 5.
 - 10.
 - 15.

El procedimiento de la invención se ilustra en los siguientes ejemplos, que no deberán considerarse sin embargo como limitativos de aquélla en modo alguno.

20.

EJEMPLO 1

- Se introdujo continuamente una corriente que contenía aproximadamente un 98% de cloruro de vinilo y cantidades menores de compuestos orgánicos clorados, tales como cloropropileno, dicloroetileno, clorobutadieno, dicloroetano y tricloroetano, junto con butadieno y ClH, en la sección inferior de una columna de fraccionamiento convencional que contenía aproximadamente 50 platillos del tipo de criba. Se utilizó la columna a una presión por arriba comprendida entre 120 y 130 lpc absolutas aproximadamente, a temperaturas por arriba
- 25.
 - 30.



- ba y abajo con valores aproximados de 50 y 75°C, respectivamente, y con una relación de reflujo de 1:1. Se retiró de modo continuo cloruro de vinilo sustancialmente puro por arriba, mientras los otros componentes de la corriente de alimentación fueron continuamente retirados del fondo de la columna. Después de operar durante un período de 6,5 horas aproximadamente, se introdujo continuamente óxido de estireno en la columna por un punto situado aproximadamente seis platillos por encima de la alimentación a la columna durante un período de unas dos horas a un ritmo aproximado de 285 partes de óxido de estireno por millón de partes de alimentación. Al cabo de este tiempo, se redujo el ritmo de introducción de óxido de estireno a unas 166 partes por millón de partes del cloruro de vinilo introducido y se prolongó la operación bajo estas condiciones durante las 4 á 5 horas subsiguientes. Se efectuaron análisis periódicos del material de alimentación en la columna y del producto superior (OH) de la columna para determinar el contenido en ClH. Los resultados de esta operación se muestran en la siguiente tabla, mostrando concluyentemente que la presencia de óxido de estireno en la columna elimina sustancialmente el ClH en el producto superior del cloruro de vinilo.

Tiempo transcurrido en la operación (horas)	Oxido de estireno añadido (ppm)	ClH en la alimentación (ppm)	ClH en OH (ppm)
0	ninguno	6.0	
6	ninguno	327	3.6

- 7 -
302203



6.5	285	17	
7		26	21
8			2.4
8.5	166		
9		1.4	1.2
10			<1
11		3.0	<1
12			<1
13		2.3	<1
14			<1

EJEMPLO 2

- En otro ensayo de más corta duración, se sometió cloruro de vinilo que contenía las mismas impurezas de compuestos orgánicos clorados, butadieno y ClH que el material de alimentación del Ejemplo 1, a destilación fraccional en la misma columna y bajo condiciones similares a las que se indican en dicho ejemplo. Después de un período de operación sin ningún barredor de ClH en la columna, se añadió óxido de estireno a razón de 285 partes por millón de partes del cloruro de vinilo introducido durante un período de una hora aproximadamente. Se efectuaron análisis de la corriente de alimentación y de la superior para determinar el contenido en ClH, cuyos resultados se indican en la siguiente tabla. Estos datos demuestran la eficacia en la separación de ClH mediante óxido de estireno durante la destilación cuando las cantidades de ClH implicadas son extremadamente pequeñas.
- 5.
- 10.
- 15.



Tiempo transcurrido en la operación (horas)	Oxido de estireno añadido (ppm)	ClH en la alimentación (ppm)	ClH en OH. (ppm)
0	ninguno	5.45	1.64
15	ninguno		2.21
30	ninguno	6.51	4.24
40	285		
75		5.5	1.3
90			<1
105		8.49	<1
120			<1

- Aunque se ha ilustrado en método de la invención con óxido de estireno como barredor del ClH, este compuesto es sólo uno de muchos compuestos epoxilos que pueden emplearse. Otros adecuados compuestos epoxilos que responden a la fórmula genérica antes ofrecida para los compuestos útiles en la práctica de la invención en su versión preferida incluyen, por ejemplo, el óxido etilénico, óxido propilénico, 1,2-epoxibutano, 1,2-epoxipentano, 1,2-epoxiexano y similares; epiclorohidrina, epibromohidrina, epifluorohidrina, 1,2-epoxi-4-clorobutano, 1,2-epoxi-5-bromoexano, 1,2-epoxi-3-clorooctano y similares; 1,2-epoxi-3-buteno, 1,2-epoxi-2-penteno, 1,2-epoxi-5-octeno, 1,2-epoxi-3-deceno y similares; 1-tolil-1,2-epoxietano, 1-xilil-1,2-epoxietano y similares; 1-bencil-1,2-epoxietano, 1-etilfenil-1,2-epoxietano y similares; 1,1-demetil-1,2-epoxietano, 1-metil-1-fenil-1,2-epoxietano, y similares. Otros compuestos que contienen

302203



5. el grupo epoxilo y que pueden emplearse también, incluyen, por ejemplo, al 1,2-epoxi ciclopentano, 1,2-epoxi ciclohexano y similares; 1,2-epoxi ciclopentano-3, 1,2-epoxi ciclohexeno-3 y similares; indeno epóxido, butadieno diepóxido, dicitclopentadieno diepóxido, 4-vinilciclohexeno-1 diepóxido, trifenil etileno epóxido, aceite de soja epoxidado y similares.

10. La cantidad del compuesto epoxilo a emplear variará según sea el contenido en ClH del material que se esté purificando, el deseado grado de separación de ClH y la reactividad del compuesto epoxilo. A fin de efectuar una satisfactoria separación de prácticamente todo el ClH presente, el compuesto epoxilo se introduce en la columna en que se está destilando el monómero de cloruro de vinilo contaminado con ClH, en una cantidad suficiente para proporcionar un exceso molar de 1 a 20 veces respecto a la cantidad de ClH a separar. Preferiblemente, la relación molar entre compuesto epoxilo y ClH se mantiene entre 2:1 y 10:1 aproximadamente.

15. El compuesto epoxilo se introduce en la columna de destilación por sí mismo en forma líquida o como solución en cloruro de vinilo o en un disolvente que tenga un punto de ebullición suficientemente superior al del cloruro de vinilo para permitir una fácil separación de aquél por destilación fraccional.

20. Aunque los compuestos epoxilos son muy eficaces barreadores del ClH en la destilación fraccional de cloruro de vinilo que contenga cantidades menores de aquél, se ha observado en la práctica que cuando se emplea óxido

30.

3,2203



- de estireno como barredor de ClH, se requieren unas cantidades de este compuesto epoxilo mayores que las necesarias para separar eficazmente el ClH, porque tiene lugar en la columna una isomerización de óxido de estireno a acetaldehído fenílico, particularmente en la sección de reebullición. La reacción de isomerización es inducida o acelerada por la presencia de cloruro de hierro, que frecuentemente se encuentra en columnas de fraccionamiento en las que se genera ClH.
- 5.
10. Así, se requieren cantidades excesivas de óxido de estireno debido a la cantidad perdida en la reacción de isomerización en el funcionamiento continuo de la columna. Como este compuesto es relativamente costoso, tales pérdidas son apreciables. Se ha determinado, sin embargo, que la adición de una cantidad menor de piridina u óxido de estireno antes de la adición del óxido de estireno a la columna de fraccionamiento reduce notablemente o inhibe el nivel de isomerización, permitiendo así el uso de cantidades muy inferiores de óxido de estireno respecto a lo que de otro modo se requeriría.
- 15.
- 20.

Por consiguiente, en una versión preferida de la invención, se somete cloruro de vinilo conteniendo cantidades menores de ClH a destilación fraccional en presencia de óxido de estireno en mezcla con una cantidad menor de piridina o de una piridina alquílica. La piridina o piridina alquílica se añade al óxido de estireno o a una solución de dicho óxido en un adecuado disolvente y se introduce la mezcla en la columna de fraccionamiento de igual manera a como se ha expli-

25.

30.

302203



5. cado anteriormente para el compuesto en el punto de ebullición, es decir en un punto situado por lo menos varios platillos por encima del punto en que se introduce el cloruro de vinilo. El procedimiento se realiza fácilmente de modo continuo y se controla con facilidad para asegurar que sólo se añade la cantidad mínima de óxido de estireno requerida para mantener al ClH al nivel deseado. Asimismo, la presencia de piridina en el sistema parece exhibir notablemente la formación de polímero
10. que ordinariamente ocurre en este tipo de procedimiento de destilación.

15. La adición del 0,5 al 10% aproximadamente, en peso, de piridina al óxido de estireno evitará pérdidas de éste último y permitirá una eficiente separación de ClH a niveles inferiores de concentración de óxido de estireno. Preferiblemente, se añade del 0,5 al 1% aproximadamente, por peso, de piridina con el óxido de estireno. Además de la propia piridina, pueden emplearse satisfactoriamente piridinas alquil-sustituidas, tales como piridina metílica, piridina etílica, piridina dimetílica, piridina metil-etílica, piridina propílica, piridina diisopropílica, piridina etil-propílica y similares.
- 20.

25. La mejora conseguida con el uso de una piridina con el óxido de estireno se demuestra en los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 3

30. Se introdujo continuamente en la sección inferior de una columna de fraccionamiento convencional que contenía aproximadamente 50 platillos del tipo de



302203

- criba, una corriente ^{comprendida} aproximadamente un 98% de cloruro de vinilo y cantidades menores de compuestos orgánicos clorados, tales como cloropropileno, dicloroetileno, clorobutadieno, dicloroetano y tricloroetano, y butadieno, junto con unas 5 a 10 ppm de ClH. Se utilizó la columna a una presión por arriba/entre unas 120 y 130 lpc absolutas, a temperaturas, en la parte superior y en el fondo, de 50 y 75°C aproximada y respectivamente, y con una relación de reflujo de 1:1.
5. Se introdujo óxido de estireno continuamente en la columna por un punto situado aproximadamente seis platillos por encima de la alimentación a la misma, a un ritmo de 300 a 350 partes aproximadamente de óxido de estireno por millón de partes de alimentación. Se retiró por arriba de modo continuo cloruro de vinilo sustancialmente puro, mientras que los otros componentes de la corriente de alimentación fueron continuamente retirados del fondo de la columna. Después de una operación de varios días, se tomaron muestras del producto retirado por arriba, del producto de los fondos y del producto de un platillo situado en la sección inferior de la columna, analizándose para determinar el contenido en óxido de estireno y acetaldehído fenílico, y en el caso del producto retirado por arriba, para determinar el ClH presente. El producto retirado por arriba contenía menos de 1 ppm de ClH, indicando que esta impureza estaba siendo eficazmente separada por el óxido de estireno. Sin embargo, el contenido en óxido de estireno y acetaldehído fenílico del producto de los fondos, 0,28 y 0,21% en peso, respectivamente, demostró que se estaban convirtiendo cantidades
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

3.22



5. notables de óxido de estireno en acetaldehído fenílico en el rehervidor, siendo la relación en peso de estos dos compuestos de 1:1 aproximadamente. Los análisis del producto del platillo, que mostraron un 0,047% de óxido de estireno y un 0,0062% en peso de acetaldehído fenílico, confirmaron que gran parte del óxido de estireno estaba siendo convertida en acetaldehído fenílico en la columna.

EJEMPLO 4

10. Se continuó la destilación de la misma alimentación de cloruro de vinilo del Ejemplo 3, bajo las mismas condiciones de operación, excepto que se añadió un 1% aproximadamente, en peso, de piridina al óxido de estireno introducido, y que se redujo el ritmo de introducción del óxido de estireno a unas 200 ppm de alimentación. Se tomaron periódicamente durante un período de varios días, muestras de la corriente retirada por arriba, de la corriente del fondo y del producto de una bandeja de la sección inferior de la columna

15. cuyas muestras se analizaron para determinar el contenido en óxido de estireno, acetaldehído fenílico y ClH como en el Ejemplo 3. Los datos obtenidos se indican en la siguiente tabla. Por ellos, se verá que la adición de piridina inhibe notablemente la conversión de óxido de estireno en acetaldehído fenílico en la columna y en el rehervidor. Sin la presencia de piridina, la relación entre óxido de estireno y acetaldehído fenílico en la corriente de los fondos es de 1:1 aproximadamente. Con la presencia de piridina, incluso con menores

20. cantidades de óxido de estireno introducidas, esta re-

25.

30.

17 JUL 1953
3 22 03



- lación en el rehervidor se incrementa a 8:1. De igual modo, en la sección inferior de la columna, la relación entre óxido de estireno y acetaldehído fenílico se incrementa firmemente desde 7:1, cuando no se emplea piridina, a 16:1 aproximadamente, con empleo de aquélla.
5. Al mismo tiempo, como indican las muestras superiores, el ClH es efectivamente eliminado en ambos casos a un nivel inferior a 1 ppm. Sin embargo, cuando se añade piridina con el óxido de estireno, se requiere menos cantidad del último aditivo para obtener este nivel de eficiencia en la separación del ClH.
- 10.

Muestra Oxido de estireno (200 partes por millón de partes de alimentación de cloruro de vinilo) + 1% (peso) de piridina añadida.

	Tiempo transcurrido (horas)	Oxido de estireno (% en peso)	Acetaldehído fenílico (% en peso)	ClH (ppm)
	17.5	ninguno	ninguno	<1
Por arriba	41.5	0.1 ppm (calc.)	ninguno	<1
	4	0.21	0.26	
	17.5	0.382	0.197	
Fondos	41.5	0.362	0.075	
	68.5	0.823	0.110	
	4	0.0068	0.0008	
	17.5	0.0066	0.0012	
Platillo	41.5	0.0085	0.0011	
	68.5	0.0204	0.0020	
	91.75	0.0190	0.0012	

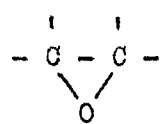


NOTA 302253

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a unas Solicitudes de Patentes, presentadas en Norteamérica, con fecha 18 de julio de 1963, nº 296.075, y 18 de julio de 1963, nº 296.079, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
5. "PROCEDIMIENTO DE PURIFICACION DE CLORURO DE VINILO";
10. caracterizándose por lo siguiente:
- 15.

1ª.- "Procedimiento de purificación de cloruro de vinilo", que contiene cantidades menores de ClH como impurezas, caracterizados porque comprende la destilación de dicho cloruro de vinilo en presencia de un compuesto que contenga por lo menos un grupo

20.



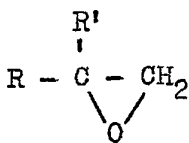
2ª.- Procedimiento de purificación de cloruro de vinilo, que contiene cantidades menores de ClH como impureza, caracterizado porque comprende la destilación de dicho cloruro de vinilo en presencia de un compuesto epoxilo de fórmula

25.

302203

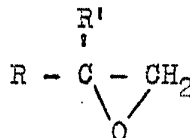


17 JUN



5. en la que R se escoge del grupo consistente en un átomo de hidrógeno y los radicales alquilo, haloalquilo, cicloalquilo, alquileno, cicloalquileno, arilo, aralquilo y alcarilo, y R' se elige del grupo consistente en hidrógeno y el radical metilo, y la recuperación de cloruro de vinilo sustancialmente exento de ClH.

10. 3ª.- Procedimiento de purificación de cloruro de vinilo, que contiene cantidades menores de ClH, caracterizado porque comprende la introducción de dicho cloruro de vinilo en la sección inferior de una columna de destilación fraccional, la introducción en la sección intermedia de dicha columna de destilación de un compuesto epoxilo de fórmula



15. en la que R se elige del grupo consistente en un átomo de hidrógeno y radicales alquilo, haloalquilo, cicloalquilo, alquileno, cicloalquileno, arilo, aralquilo y alcarilo, y R' se elige del grupo consistente en hidrógeno y el radical metilo, siendo tal la cantidad de dicho compuesto epoxilo que proporcione una relación molar entre compuesto epoxilo y ClH dentro del orden de
20. 1:1 a 20:1 aproximadamente, y la recuperación de la columna de dicho cloruro de vinilo por arriba por destila-

30220

17



ción, sustancialmente exento de ClH.

5. 4ª.- Procedimiento de purificación de cloruro de vinilo, que contiene cantidades menores de ClH como impureza, caracterizado porque comprende la introducción de dicho cloruro de vinilo en la sección inferior de una columna de destilación fraccional, la introducción de óxido de estireno en la sección intermedia de la citada columna de destilación, siendo tal la cantidad de óxido de estireno que proporcione una relación molar entre óxido de estireno y ClH del orden de 1:1 a 20:1 aproximadamente, y la recuperación del citado cloruro de vinilo por arriba, por destilación, de dicha columna, sustancialmente exento de ClH.

10. 5ª.- Procedimiento, según reivindicación 4, caracterizado porque la relación molar entre óxido de estireno y ClH se mantiene de 2:1 a 10:1 aproximadamente.

20. 6ª.- Procedimiento de purificación de cloruro de vinilo, que contiene cantidades menores de ClH como impureza, caracterizado porque comprende la introducción del citado cloruro de vinilo en la sección inferior de una columna de destilación fraccional, la introducción de óxido de estireno conteniendo mezclado con él del 0,5 al 10% aproximadamente en peso de un compuesto elegido del grupo consistente en piridina y piridinas alquil-sustituidas, en la sección intermedia de dicha columna de destilación, siendo tal la cantidad de dicho óxido de estireno que proporcione una relación molar entre óxido de estireno y ClH del orden de 1:1 a 20:1 aproximadamente, y la recuperación del



302203

citado cloruro de vinilo por la parte superior de dicha columna por destilación, sustancialmente exento de ClH.

- 7^a.- Procedimiento de purificación de cloruro de vinilo, conteniendo cantidades menores de ClH como impureza, caracterizado porque comprende la introducción del citado cloruro de vinilo en la sección inferior de una columna de destilación fraccional, la introducción de óxido de estireno conteniendo mezclado con él del 0,5 al 1% aproximadamente de piridina en la sección intermedia de dicha columna de destilación, siendo tal la cantidad de óxido de estireno que proporcione una relación molar entre el mismo y ClH del orden de 2:1 a 10:1 aproximadamente, y la recuperación del citado cloruro de vinilo por la parte superior de la columna, por destilación, sustancialmente exento de ClH.
5.
10.
15.

- 8^a.- Procedimiento de purificación de cloruro de vinilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
20.

Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid
MONSANTO COMPANY
J. GOMEZ ACEBO Y MODEJ
EE

17 JUL 1964