

357861

P.- 39.220

Cas S.67/33

**Memoria descriptiva**



1 8 SEP 1968

para solicitar **PATENTE DE INVENCION** por 20 años

a nombre de **SOLVAY & CIE.**

entidad / de nacionalidad **sociedad anónima belga**

con domicilio en **33, rue du Prince Albert, Bruxelles, Bélgica**

por: **"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION DE CLORURO DE VINILO DIRECTAMENTE APTO PARA LA POLIMERIZACION"** (Clase Internacional 007c).

2.9.68

**POOR  
QUALITY**



El presente invento concierne a un procedimiento para la obtención de cloruro de vinilo, directamente apto para la polimerización, a partir de los productos que resultan de la pirólisis del 1,2 dicloreto.

5 Se sabe que los productos de la pirólisis del 1,2 dicloreto contienen casi siempre pequeñas cantidades de butadieno, del orden de 10 a 40 partes por millón, contadas con relación al cloruro de vinilo. Estos contenidos en butadieno que se vuelven a encontrar en el cloruro de  
10 vinilo final son suficientes para inhibir su polimerización, y es necesario reducirlos a menos de 5 partes por millón para que esta polimerización pueda hacerse normalmente, sobre todo según el procedimiento en emulsión.

15 Aunque se haya comprobado que el contenido en butadieno formado era tanto menor cuanto era el 1,2 dicloreto de partida más puro, es siempre necesario depurar de butadieno el cloruro de vinilo obtenido por pirólisis del 1,2 dicloreto según los procedimientos conocidos.

20 Se ha propuesto ya depurar el cloruro de vinilo obtenido por pirólisis del 1,2 dicloreto, haciendo pasar el monómetro en mezcla con cloruro de hidrógeno, en fase de vapor, sobre un catalizador de hidroclocación tal como  $HgCl_2$  o  $FeCl_3$ . (patente belga 564.178 del 22.1.1958 a nombre de Solvay et Cie). Este procedimiento exige, sin embargo,  
25 incluir una instalación de tratamiento catalítico suplementaria, lo que puede aumentar sensiblemente los gastos de producción, y exige que por lo menos una parte del dicloreto no convertido sea separada de los productos de la pirólisis.

30 Según el procedimiento descrito en la patente nor-



5 teamericana 3.142.709 de Monsanto, se depura de butadieno  
el cloruro de vinilo, poniendo el cloruro de vinilo líqui-  
do en contacto con una cantidad de cloruro de hidrógeno an-  
hidro, que representa de 0,5 a 5% en peso de cloruro de  
vinilo, durante un periodo que va de 2 minutos a 5 horas.  
Este procedimiento no se aplica, sin embargo, como el pre-  
cedente, más que al cloruro de vinilo ya separado de los  
otros productos de la pirólisis y exige emplear cantidades  
bien definidas de cloruro de hidrógeno sin lo cual una depu-  
10 ración ulterior sería necesaria para eliminar su exceso.

La finalidad del invento es precisamente propor-  
cionar un medio sencillo y eficaz, evitando los inconvenien-  
tes de los tratamientos conocidos practicados sobre el clo-  
ruro de vinilo final y procurando la ventaja de no incluir  
15 operación suplementaria onerosa o delicada de poner en prác-  
tica.

El invento consiste en un procedimiento para la  
obtención de cloruro de vinilo directamente apto para la  
polimerización, a partir del producto bruto procedente de  
20 la pirólisis del 1,2 dicloroetano, caracterizado porque se  
condena, bajo una presión superior a la presión atmosféri-  
ca, este producto bruto para obtener una fase líquida que  
se deja madurar dos horas por lo menos a una temperatura  
comprendida entre 0 y 100°C antes de separar de la misma  
25 los constituyentes.

De manera sorprendente, la solicitante ha compro-  
bado así que la fase líquida, después de tal tratamiento,  
no contenía ya cantidades detectables de butadieno. Prácti-  
camente, esta fase líquida permanece en depósitos, en los  
30 cuales se puede disponer ventajosamente un catalizador sóli-



do de hidroclicación, tal como un cloruro metálico, pero sin que sea necesario añadir un reactivo cualquiera.

5 La etapa de condensación previa se efectúa generalmente por una refrigeración apropiada de los productos gaseosos de pirólisis, mantenidos bajo una presión superior a la atmósfera. Durante dicha condensación, se obtiene una fase gaseosa que está en equilibrio con la fase líquida, y contiene una cierta cantidad de butadieno; ventajosamente, la fase líquida madurada puede ser utilizada entonces como líquido de lavado de dicha fase gaseosa, con objeto de absorber el butadieno residual. Debe sufrir entonces una nueva maduración de dos horas por lo menos. Se comprueba así que al renovar esta operación, en una o varias columnas, según el contenido en butadieno presente en el producto bruto de pirólisis, se llega finalmente a depurarlo totalmente de butadieno.

10 Los constituyentes de la fase líquida madurada, que comprende esencialmente el cloruro de hidrógeno, el cloruro de vinilo, y el 1,2 dicloroetano no convertido, pueden ser separados entonces de cualquier manera conocida en sí. Se puede operar eventualmente una expansión y someter los gases obtenidos a una destilación a temperaturas relativamente bajas. Practicamente, se prefiere, sin embargo, separar, un en primer lugar, el cloruro de hidrógeno, luego el cloruro de vinilo en dos columnas sucesivas que funcionan bajo una presión próxima a aquella en que se encuentra la fase líquida madurada, lo que permite entonces no mantener temperaturas de destilación demasiado bajas; en estas condiciones, es necesario, sin embargo, que la fase orgánica no permanezca más de 40 minutos en el hervidor de



5 4

5

la columna de destilación del cloruro de vinilo, y que la temperatura en este hervidor no exceda de 160°C. Cuando se rebasa uno u otro de estos límites de tiempo y de temperatura, se comprueba, en efecto, que el cloruro de vinilo final puede perder su aptitud para la polimerización.

10

Con el fin de hacer comprender mejor la manera de realizar esta depuración en fase líquida, damos la descripción de dos dispositivos previstos a este efecto con referencia a las figuras I y II anejas.

15

Según la figura I, el horno de pirólisis 1 está mantenido a alrededor de 500°C bajo una presión del orden de 11 kg/cm<sup>2</sup>; este horno, que puede estar provisto eventualmente de una guarnición de material inerte a base de sílice, es alimentado con 1,2 dicloroetano puro; los productos procedentes de este horno y que contienen esencialmente cloruro de vinilo, cloruro de hidrógeno y 1,2 dicloroetano no convertido (hasta 50%) pasan a 2, donde sufren un temple o remojo que lleva su temperatura a alrededor de 150°C; la fase gaseosa que se escapa por 3 contiene entonces cloruro de vinilo y cloruro de hidrógeno, es dirigida hacia la columna 4; la fase líquida tomada en 5 en la parte inferior de 2 es enfriada a 40°C bajo una presión del orden de 10 atm. y pasa al dispositivo de almacenaje o madurador 6, donde permanece por lo menos dos horas de y antes de alimentar la columna 4 por la vía 7; contiene esencialmente 1,2 dicloroetano, cloruro de vinilo y un poco de cloruro de hidrógeno.

20

25

30

El butadieno presente en los productos que entran en 2 se vuelve a encontrar por mitad en 3 y en 5; pero se comprueba de manera sorprendente que en 7, la fase líquida que ha permanecido en 6 no contiene practicamente más butadieno.



En 4, se separa en la cabeza el cloruro de hidrógeno a alrededor de  $-30^{\circ}\text{C}$ , bajo una presión de  $10 \text{ kg/cm}^2$ , mientras que del hervidor mantenido a  $90^{\circ}\text{C}$ , se toma por la vía 8 una fase líquida que se dirige hacia la columna 10.

5 En 10, se separa en la cabeza el cloruro de vinilo a  $40^{\circ}\text{C}$  bajo  $5 \text{ kg/cm}^2$ , mientras que el pie mantenido a  $150^{\circ}\text{C}$  proporciona esencialmente 1,2 dicloroetano y productos clorados en  $\text{C}_4$  (vía 11).<sup>1</sup>

10 Los productos procedentes de 4 no permanecen más de 30 min. en el hervidor de la columna 10, y se comprueba que el cloruro de vinilo finalmente obtenido en 10 puede ser entonces polimerizado sin dificultad.

15 Se vé así que este dispositivo permite ya obtener cloruro de vinilo polimerizado a partir de productos de pirólisis que contienen a lo sumo 10 partes por millón de butadieno con relación al cloruro de vinilo.

20 Cuando el índice de butadieno inicial a la salida de la pirólisis es de, a lo sumo, 20 partes por millón, con relación al cloruro de vinilo, se puede operar ventajosamente según la figura II. Este dispositivo es idéntico al de la figura 1, salvo que los productos que pasan a 3 son lavados en 3bis a contracorriente de una fase líquida tomada en la conducción 7, siendo conducido el pie de esta columna de lavado luego hacia el depósito 6 donde permanece de nuevo durante dos horas, por lo menos, antes de ser dirigido a 7.

25 Gracias a este dispositivo, se llega así a eliminar totalmente la presencia de butadieno en el pie de la columna 4.

30 Este dispositivo no tiene, naturalmente, nada de

2.9.68

POOR  
QUALITY



limitativo; en efecto, se puede concebir fácilmente que la fase gaseosa que sale en cabeza de la torre de lavado 3bis sea lavada de nuevo a contracorriente de una nueva fracción líquida tomada en la conducción 7, y así sucesivamente, con objeto de que el contenido en butadieno del cloruro de vinilo presente en los productos procedentes de la columna 4 sea llevado a los límites tolerados para su polimerización, es decir, que se a lo sumo igual a 5 ppm.

Este cloruro de vinilo final obtenido en cabeza de la columna 10, es entonces apto directamente para la polimerización cuando se mantiene en el hervidor a una temperatura de a lo sumo 150°C y un tiempo de permanencia que no excede de 40 minutos.

Esta solicitud que corresponde a la presenta en la República Federal Alemana, el 20 de septiembre de 1968, núm. P 16 18 949.4 (antes S 111889 IVb/12 o), se acoge a los beneficios del artículos 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### H O T A

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

1.- Un procedimiento para la obtención de cloruro de vinilo directamente apto para la polimerización, a partir del producto bruto procedente de la pirólisis del 1.2 dicloroetano, caracterizado porque se condensa, bajo una



presión superior a la presión atmosférica, este producto bruto para obtener una fase líquida que se deja madurar dos horas, por lo menos, a una temperatura comprendida entre 0 y 100°C antes de separar de la misma los constituyentes.

5

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque una parte de la fase líquida madurada es tomada para lavar la fase gaseosa que subsiste en la etapa de condensación del producto bruto de pirólisis, y luego sufre todavía una nueva maduración de dos horas por lo menos.

10

3.- Un procedimiento según una u otra de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se separa el cloruro de hidrógeno de la fase líquida madurada de una manera en sí conocida para obtener finalmente una fase orgánica de la que se extrae el cloruro de vinilo por destilación, no permaneciendo dicha fase orgánica más de 40 minutos en el hervidor de la columna de destilación donde la temperatura no excede de 160°C.

15

4.- Un procedimiento para la obtención de cloruro de vinilo directamente apto para la polimerización.

20

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

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

25

Madrid,

5 SEP. 1968

P.A.

Alba de los Hornos  
P. A. Torres  
*[Handwritten signature]*

30

2.9.68



Fig. I

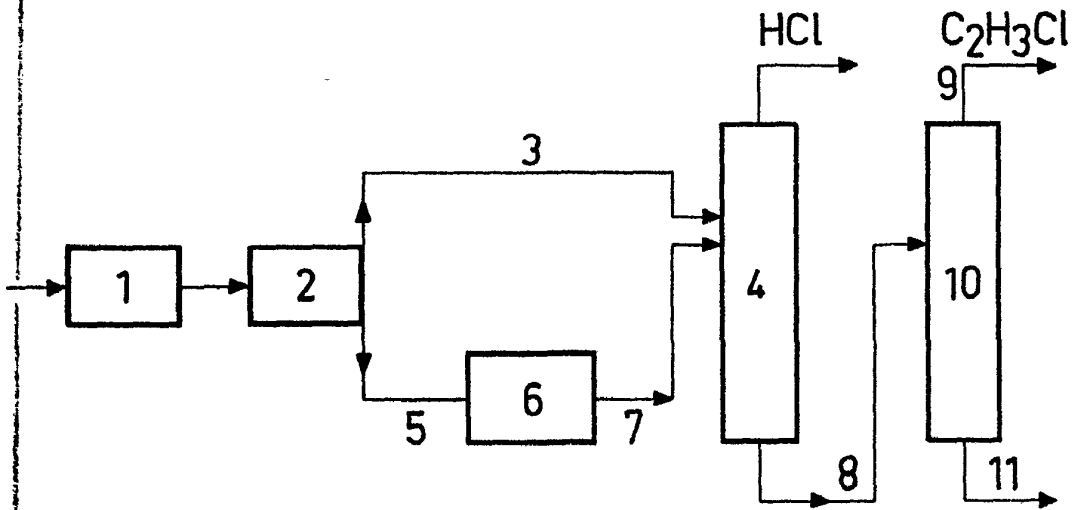
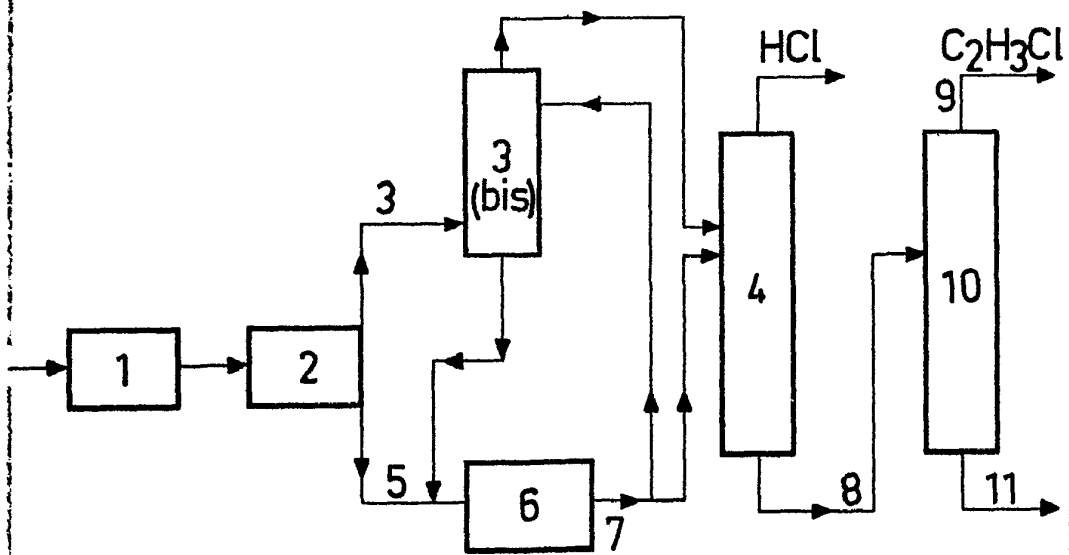


Fig. II



*Arty*