



19 ES	21	NUMERO	19 A 1
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		451.418	
		10-9-1976	

PATENTE DE INVENCION

P.- 64.017

Case 3275.493

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
664.221	5-3-76	E.U.A.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	BOLD	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN UN PROCEDIMIENTO DE SEPARACION DE CLOPURO DE VINILO DE CORRIENTES GASEOSAS"		
71 SOLICITANTE (S)		
TENNECO CHEMICALS, INC.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Park 80 Plaza West-1, Saddle Brook, Nueva Jersey 07662, E.U.A.		
72 INVENTOR (ES)		
Piyush Jashavantlal PATEL, Clay Gilbert THOMPSON, Edward James HOURIHAN y Carl Spencer STUTTS		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

1 Esta invención se refiere a un procedimiento de
eliminación de cloruro de vinilo de corrientes gaseosas.

5 Cuando se polimeriza cloruro de vinilo en un
medio acuoso por técnicas de polimerización en suspensión
o en emulsión, se obtiene un látex o suspensión que con-
tiene poli(cloruro de vinilo) y hasta aproximadamente 5%
en peso de cloruro de vinilo. La mayor parte del monóme-
ro que no ha reaccionado se elimina usualmente calentando
el látex o suspensión bajo presión reducida a aproxima-
10 damente 65°C. Este procedimiento de destilación produce
grandes volúmenes de gases que contienen bajas concentra-
ciones de cloruro de vinilo. Además, se desprenden co-
rrientes gaseosas que contienen cloruro de vinilo de los
depósitos de purga con gas inerte o de la suspensión,
15 los depósitos de mezcla, condensadores, centrífugas, y
otro equipo usado en la fabricación de poli(cloruro de
vinilo) para reducir el riesgo de explosión, para elimi-
nar las últimas trazas de monómero, y para mejorar la
eficacia del equipo.

20 Dadas las normas de seguridad recientemente de-
sarrolladas, que requieren que la cantidad de cloruro de
vinilo en la atmósfera que respiran los trabajadores se
mantenga en niveles muy bajos, es necesario recuperar o
destruir el cloruro de vinilo de las corrientes gaseosas
25 efluentes para poder cumplir con estos requerimientos.

30 Se han propuesto cierto número de procedimien-
tos para la eliminación de cloruro de vinilo de corrien-
tes gaseosas que contienen una baja concentración de clo-
ruro de vinilo, pero ninguno ha demostrado ser enteramen-
te satisfactorio. El uso de disolventes, tales como el

1 dicloroetano y el tetracloruro de carbono, para eliminar
el cloruro de vinilo de las corrientes gaseosas, es efi-
caz, pero generalmente es antieconómico porque, para lo-
5 gar una operación eficiente, es necesario enfriar la co-
rriente gaseosa a temperaturas inferiores a 0°C y que el
sistema de disolventes se mantenga bajo presión. La com-
bustión de la corriente gaseosa para oxidar el cloruro
de vinilo a dióxido de carbono, agua, y cloruro de hidró-
10 geno, seguida de la depuración cáustica del gas de esca-
pe para separar de él el cloruro de hidrógeno, no es de-
seable por el coste del equipo y el combustible que se
precisan. Se ha encontrado que los enfriadores de purga
refrigerados, que sólo son útiles cuando el volumen de
15 gas inerte es muy bajo, son relativamente ineficaces,
así como de funcionamiento costoso.

Los procedimientos en los que se usa carbono
activado para eliminar cloruro de vinilo de las corrien-
tes gaseosas que contienen sólo pequeñas cantidades de
cloruro de vinilo han sido hasta ahora insatisfactorios
20 cuando se han usado a escala comercial, por la desactiva-
ción gradual del carbono causada por la acumulación de
polímero sobre su superficie, y por el aplastamiento de
las paredes de los microporos, lo que hace necesaria la
sustitución del carbono activado a intervalos frecuentes.
25 Se ha propuesto el uso de aditivos en la corriente gaseo-
sa o en el carbono activado para mantener la capacidad
de adsorción del carbono en el grado deseado. Por ejemplo,
en la solicitud de patente estadounidense Nº de Serie
583.491, que se presentó el 3 de junio de 1975, Sudduth
30 y otros describían un procedimiento en el que las corrien

1 tes gaseosas que contienen pequeñas cantidades de cloruro
de vinilo se ponen en contacto con ozono en presencia de
carbono activado, para reducir su contenido de cloruro de
vinilo a 1 ppm o menos. Este procedimiento puede estar fun-
5 cionando largos períodos de tiempo sin disminución sustan-
cial de la capacidad de adsorción del carbono activado.
En la Patente de los EE.UU. N.º 3.796.023, Raduly describía
un procedimiento en el que una corriente gaseosa que con-
tenía cloruro de vinilo se hacía pasar a través de una ca-
10 pa de carbono activado, mientras el carbono se enfriaba
por medio de elementos de enfriamiento dispuestos en la ca-
pa, y se indicaba que el carbono activado perdía rápidamen-
te su capacidad de adsorción, a no ser que se hubiera im-
pregnado con hidroquinona.

15 Según esta invención, se ha desarrollado un pro-
cedimiento mejorado para la separación de cloruro de vini-
lo de corrientes gaseosas. En este procedimiento, el clo-
ruro de vinilo de una corriente gaseosa se adsorbe sobre
la superficie de carbono activado derivado de cáscara de
20 coco o derivado de petróleo, el cloruro de vinilo se desor-
be del carbono, y el carbono activado se regenera por el
procedimiento que se describe con detalle más adelante. Es-
te procedimiento, que es de funcionamiento sencillo y no
costoso, reduce el contenido de cloruro de vinilo de co-
25 rrientes gaseosas a menos de 5 ppm, y permite recuperar y
volver a emplear el cloruro de vinilo que se ha separado
de la corriente gaseosa. El procedimiento se ha empleado
en más de 80 ciclos de adsorción de cloruro de vinilo-re-
generación de carbono, sin descenso apreciable en la capa-
30 cidad de adsorción del carbono activado ni necesidad de sus-

1 tituir el carbono activado.

Los carbonos activados que pueden usarse en el procedimiento de esta invención son carbonos microporosos que se fabrican carbonizando cáscaras de coco o corrientes subproducto de operaciones de refino de petróleo. Se caracterizan por tener una elevada área superficial, una fina estructura de poros, alta densidad, y alta capacidad de adsorción. Tienen una gran área superficial interior disponible para la adsorción de cloruro de vinilo, como indican los índices de yodo, de al menos 1100 miligramos por gramo, preferiblemente al menos 1200 miligramos por gramo, y las áreas superficiales totales de al menos 1150 metros cuadrados por gramo. Esta capacidad de adsorción no disminuye apreciablemente incluso después de haber usado el carbono en un gran número de ciclos de adsorción de cloruro de vinilo-regeneración del carbono. Aunque los carbonos activados de alta área superficial derivados de otros materiales carbonosos pueden tener una elevada capacidad inicial de adsorción para el cloruro de vinilo, usualmente pierden gran parte de su capacidad de adsorción al cabo de 20 a 30 ciclos de adsorción de cloruro de vinilo-regeneración de carbono, como resultado de la rotura de las paredes de los microporos. Se han obtenido resultados particularmente buenos usando el carbono activado derivado de cáscara de coco que se comercializa con el nombre de Pittsburg Type PCB Activated Carbon. Este material tiene las características siguientes:

	Area superficial total (N ₂ , método BET), m ² /g	1150-1250
30	Densidad aparente (apelmazado denso), g/cc	0,44

1	Densidad de partículas (Desplazamiento de Hg) g/cc	0,850
	Densidad real (desplazamiento de Hg), g/cc	2,2
5	Volumen de poros (dentro de las partículas), cc/g	0,72
	Vacíos (espacios huecos) en columna apelmazada densa, %	50,0
	Calor específico a 100°C	0,25
	Índice de yodo, mg/g, mínimo	1200
10	Adsorción de tetracloruro de carbono, % en peso, mínimo	60
	Índice de dureza, mínimo	92

La cantidad de carbono activado que se usa no es crítica, y depende en gran medida de la cantidad de cloruro de vinilo que hay presente en la corriente gaseosa.

La capacidad de adsorción del carbono derivado de la cáscara de coco o de petróleo es directamente proporcional a la concentración de cloruro de vinilo en la corriente gaseosa. Cuando la corriente gaseosa contiene más de aproximadamente 10 moles por ciento de cloruro de vinilo, la capacidad de adsorción del carbono activado está entre 12% y 25% en peso. La capacidad de adsorción del carbono es máxima a temperaturas inferiores a 30°C.

En el procedimiento de esta invención, se hace pasar una corriente gaseosa, que contiene de aproximadamente 10 ppm a 100 moles por ciento de cloruro de vinilo, hacia abajo a través de un lecho de carbono activado derivado de cáscara de coco o de petróleo hasta que tiene lugar una discontinuidad. En este punto, el contenido de cloruro de vinilo de la corriente gaseosa saliente se eleva rápida-

1 mente de menos de 5 ppm a más de 10 ppm.

La corriente gaseosa que se hace pasar a través del lecho de carbono activado puede estar a una temperatura de entre 0° y 40°C; preferiblemente, es de 20°C a 30°C cuando se pone en contacto con el carbono activado. La presencia de cloruro de vinilo recuperado en la corriente gaseosa no tiene efecto perjudicial en la capacidad de adsorción del carbono activado, ni causa la formación de poli (cloruro de vinilo) sobre la superficie del carbono. Además de cloruro de vinilo, la corriente gaseosa puede contener nitrógeno, oxígeno, aire, dióxido de carbono, y otros similares. La velocidad a la que la corriente gaseosa se hace pasar a través del lecho de carbono no es crítica. Se ha encontrado que la capacidad de adsorción del carbono activado no cambia relativamente a velocidades superficiales de desde 3 a 30 metros por minuto.

Después de la discontinuidad de condiciones, el cloruro de vinilo se desorbe del carbono saturado haciendo pasar vapor de agua 100°C-150°C, y preferiblemente a 115° a 130°C, y una presión de 1 atmósfera a 3 atmósferas, hacia arriba a través del lecho de carbono, hasta que al menos se ha separado del carbono, el 99% en peso del cloruro de vinilo. El vapor que sale del lecho de carbono se dirige a un sistema de recuperación de cloruro de vinilo. El carbono, que está saturado con agua y que contiene hasta aproximadamente el 1% en peso del cloruro de vinilo que se ha adsorbido, se pone después en contacto con un gas inerte, que preferiblemente es nitrógeno o dióxido de carbono, a una temperatura de entre 90°C y 150°C, y preferiblemente entre 120°C y 140°C, hasta que contiene menos de 1% en peso de

1 agua. El contenido de cloruro de vinilo de la corriente de
gas inerte caliente que sale del carbono activado puede ser
inicialmente de hasta 400 ppm; usualmente desciende a menos
de 10 ppm antes de haberse completado el secado del carbo-
5 no. La corriente de gas inerte que contiene cloruro de vi-
nilo puede enviarse al sistema de recuperación de cloruro
de vinilo, recircularse, o desecharse. Después se hace pa-
sar nitrógeno u otro gas inerte, a una temperatura infe-
rior a 30°C, y preferiblemente inferior a 20°C, a través
10 del carbono seco caliente, para enfriarlo a una temperatura
inferior a 30°C. La corriente de gas inerte frío que sale
del lecho de carbono contiene usualmente menos de 5 ppm
de cloruro de vinilo. Si se desea, puede recircularse. El
carbono activado, que contiene menos de 0,5% en peso de agua
15 y sustancialmente nada de cloruro de vinilo, puede usarse
después para eliminar cantidades adicionales de cloruro de
vinilo de la corriente gaseosa.

La invención se ilustra además por medio de los
ejemplos siguientes.

20

Ejemplo 1

Una corriente gaseosa que constaba de 29 moles
por ciento de cloruro de vinilo que se había recuperado de
un reactor de poli(cloruro de vinilo), y 71 moles por cien-
to de aire, que estaba a aproximadamente 20°C, se hizo pa-
25 sar hacia abajo a través de una columna de tubería de ace-
ro con camisa (diam. Int. 4 cm) que tenía una longitud de
1,57 m, y que contenía aproximadamente 1300 gramos de car-
bono activado, a la velocidad nominal de 8,7 metros por mi-
30 nuto. Se recogieron muestras del gas de salida a intervalos

1 frecuentes. La cantidad de cloruro de vinilo no adsorbido
en la corriente gaseosa de salida se determinó por análisis
con un Detector por ionización de llama y cromatografía de
gases Hewlett-Packard 5700A con una sensibilidad de 0,1
5 parte por millón. Antes de la discontinuidad, la corriente
gaseosa de salida contenía menos de 5 ppm de cloruro de vi-
nilo. Cuando tenía lugar la discontinuidad, que se eviden-
ciaba por un brusco aumento del contenido de cloruro de vi-
nilo de la corriente gaseosa hasta más de 10 ppm, se inte-
10 rrumpió el paso de la corriente gaseosa a través del lecho
de carbono.

Se hizo pasar vapor limpio a 120-125°C hacia
arriba, a través del carbón activado saturado con cloruro
de vinilo durante 45 minutos, tiempo durante el cual se
15 eliminó del carbono el 99,4% en peso del cloruro de vinilo
adsorbido. La corriente efluente se envió a un sistema de
recuperación de cloruro de vinilo. Inmediatamente después
del tratamiento con vapor, el carbono, que estaba saturado
con agua y contenía una pequeña cantidad de cloruro de vi-
20 nilo, se secó haciendo pasar nitrógeno a 120°C hacia abajo
a través del mismo durante 60 minutos, manteniendo al mis-
mo tiempo la camisa de la columna a una temperatura de 135°
a 140°C. El carbono, que entonces contenía menos de 1% en
peso de agua, se enfrió haciendo pasar nitrógeno a su tra-
25 vés a 17,5°C, hacia abajo, durante 60 minutos. El carbón
activado regenerado de este modo contenía menos de 0,3%
en peso de agua, y sustancialmente nada de cloruro de vini-
lo.

El contenido medio de cloruro de vinilo de las
30 corrientes de nitrógeno que salían del lecho de carbón era

1 de menos de 4 ppm.

El carbono activado regenerado se recirculó y se usó para separar cantidades adicionales de cloruro de vinilo de la corriente gaseosa. Las operaciones de adsorción y desorción del cloruro de vinilo y de regeneración del carbono se repitieron hasta haber completado un total de 82 ciclos, o hasta que la capacidad de adsorción del carbono hubo descendido a menos de 10% en peso.

En los ensayos se usaron los tipos siguientes de carbono activado:

Tipo A- carbono activado derivado de cáscara de coco (Carbono activado Pittsburg Tipo PCB)

Tipo B - carbono activado derivado de petróleo (Carbono activado Witco 256)

Tipo C - Carbono activado derivado de hulla bituminosa (Carbono activado Pittsburg tipo BLP)

Los resultados obtenidos usando los tres tipos de carbono se resumen en la Tabla I. En esta Tabla y en la Tabla II, la capacidad del lecho es el peso de cloruro de vinilo adsorbido como tanto por ciento del peso de carbono activado. Se determinó usando la ecuación siguiente:

$$\% \text{ de capacidad del lecho} = \frac{\text{gramos de cloruro de vinilo adsorbidos}}{\text{gramos de carbono activado}} \times 100$$

Tabla I

1 Ensayos cíclicos de la capacidad del lecho de carbono activado usado para separar cloruro de vinilo de una corriente gaseosa que contiene 29 moles por ciento de cloruro de vinilo

Número de ciclo	Capacidad del lecho de carbonos activados			
	Tipo A	Tipo B	Tipo C	
5	1	25,6	14,4	19,4
	3	21,7	11,6	15,1
	5	22,1	10,8	18,7
	7	22,1	-	15,1
	9	21,4	11,3	18,7
10	11	21,4	11,3	18,0
	13	22,7	11,3	17,3
	15	22,0	11,3	18,4
	17	21,2	11,3	14,4
	19	20,9	-	18,0
15	21	21,8	-	12,2
	23	21,4	11,5	11,2
	25	21,9	10,5	9,8
	27	22,7	11,6	6,1
	30	24,9	11,6	-
20	35	19,0	11,7	-
	40	13,4	12,1	-
	45	12,2	11,7	-
	50	11,2	12,1	-
	55	12,6	12,1	-
25	60	11,8	12,6	-
	65	13,5	12,1	-
	70	11,0	12,5	-
	75	13,2	12,1	-
	80	12,3	11,0	-
30	82	13,6	-	-

1 De los datos de la Tabla I se deduce que la capa-
2 cidad de adsorción del carbono activado derivado de cáscara
3 de coco (Tipo A) descendió de aproximadamente 22% a apro-
4 ximadamente el 13% al cabo de 35 ciclos. Después se mantu-
5 vo entre aproximadamente el 11% y el 13,6% hasta que la
6 evaluación de este carbono se terminó voluntariamente al
7 cabo de 82 ciclos. El carbono activado derivado de petróleo
8 (Tipo B) tenía una capacidad inicial inferior en el lecho,
9 y esta capacidad no cambió apreciablemente en 80 ciclos.
10 El carbono activado derivado de hulla bituminosa (Tipo C)
11 tenía una capacidad inicial en el lecho relativamente alta.
12 Sin embargo, su capacidad había descendido al 6% al cabo
13 de 20 ciclos, cuando se interrumpió la evaluación de este
14 carbono activado.

15 Una vez completados los ensayos cíclicos, se en-
16 contró que el carbono activado de los Tipos A y B no había
17 cambiado de color. El análisis del carbono indicó que no se
18 había polimerizado el cloruro de vinilo en el lecho de car-
19 bono.

20 Ejemplo 2

21 Se repitió el procedimiento descrito en el Ejem-
22 plo 1 usando un carbono activado derivado de cáscara de coco
23 diferente, desorbiendo el cloruro de vinilo haciendo pasar
24 vapor limpio a 130°C a su través durante 45 minutos, y
25 regenerando el carbono haciendo pasar nitrógeno a 125°C
26 a su través durante 60 minutos y después nitrógeno a 15°C
27 a su través durante 60 minutos.

28 Los resultados obtenidos en una larga serie de
29 experimentos cíclicos se resumen en la Tabla II.

Tabla II

Ensayos cíclicos de la capacidad del lecho de un carbono activado derivado de cáscara de coco para separar cloruro de vinilo de una corriente gaseosa que contiene 29 moles por ciento de cloruro de vinilo

Ciclo N°	Capacidad del lecho %	Ciclo N°	Capacidad del lecho, %	Ciclo N°	Capacidad del lecho, %
1	18,6	19	15,8	60	14,4
3	14,7	21	15,8	65	16,0
5	15,1	23	16,9	70	14,6
7	16,7	25	15,4	75	15,8
9	15,1	30	16,8	80	14,4
11	15,5	35	14,8	85	14,5
13	15,1	40	12,8	90	14,8
15	15,1	45	14,0	95	14,4
17	15,9	50	13,6		
		55	15,6		

Ejemplo 3

Una corriente gaseosa que contenía 25% en peso de cloruro de vinilo, 68% en peso de nitrógeno, y 7% en peso de oxígeno, y que se mantenía a 0°C, se hizo pasar a través de una columna encamisada que contenía 1300 gramos de carbono activado derivado de petróleo (Carbono activado Witco 337) a una velocidad nominal de 9 metros por minuto. La corriente gaseosa se hizo pasar a través del carbono hasta que el gas de salida contenía más de 10 ppm de cloruro de vinilo.

Se hizo pasar vapor a 120°C a través del lecho de carbono activado hasta que se hubo desorbido el 99,5% del cloruro de vinilo. Se hizo pasar nitrógeno a 150°C a

1 través del carbono húmedo durante 40 minutos para reducir su contenido de agua a menos de 1%. El carbono seco caliente se puso después en contacto con nitrógeno a 20°C durante 80 minutos para enfriarlo a 25°C.

5 La capacidad de adsorción del carbono activado permaneció en aproximadamente el 19% durante una larga serie de experimentos cíclicos.

Ejemplo 4

10 Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 3, excepto en que la corriente gaseosa se mantuvo a 20-25°C durante la operación de adsorción. La capacidad de adsorción del carbono activado permaneció en aproximadamente 16% durante una larga serie de experimentos cíclicos.

15

20


REIVINDICACIONES

25

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

30

1ª.- Perfeccionamientos introducidos en un procedimiento de eliminación de cloruro de vinilo de corrientes gaseosas, en el que las corrientes gaseosas se ponen en contacto con carbono activado hasta que la superficie del carbono está saturada con cloruro de vinilo, se desorbe



1 el cloruro de vinilo del carbono, y el carbono se regenera
y recircula, cuyos perfeccionamientos consisten, esencial-
mente, en las operaciones de: a) hacer pasar una corriente
gaseosa que contiene de 10 ppm a 100 moles por ciento de
5 cloruro de vinilo a través de un lecho de carbono activado,
estando dicho carbono activado seleccionado del grupo que
consta de carbono activado derivado de cáscara de coco y
carbono activado derivado de petróleo, y teniendo un índice
de yodo de al menos 1100 miligramos por gramo, y un área
10 superficial de al menos 1150 metros cuadrados por gramo,
hasta que la corriente gaseosa que sale del lecho de car-
bono saturado con cloruro de vinilo contiene más de 10 ppm
de cloruro de vinilo; b) hacer pasar vapor de agua a 100°C
a 150°C a través del lecho de carbono activado saturado con
15 cloruro de vinilo hasta que al menos el 99% en peso del clo-
ruro de vinilo se ha desorbido del carbono y el carbono se
satura con agua, c) dirigir el vapor que sale del lecho de
carbono a un sistema de recuperación de cloruro de vinilo;
d) hacer pasar una corriente de gas inerte a 90°C a 150°C
20 a través del lecho de carbono activado saturado con agua
hasta que el carbono caliente contiene menos de 1% de agua;
e) hacer pasar una corriente de gas inerte, a una tempera-
tura inferior a 30°C, a través del carbono caliente hasta
que el carbono se enfría a una temperatura inferior a 30°C,
25 y f) repetir las operaciones a) a e).

2ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivin-
dicación 1ª, según los cuales el carbono activado que se
usa en la operación a) es un carbono activado derivado de
cáscara de coco que tiene un índice de yodo de al menos
1200 mg/g.

1 3ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivin-
dicación 1ª, según los cuales el carbono activado que se
usa en la operación a) es un carbono activado derivado de
petróleo.

5 4ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la rei-
vindicación 1ª, según los cuales en la operación b), se ha-
ce pasar vapor a 115-130°C a través del lecho de carbono
activado saturado con cloruro de vinilo.

10 5ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivin-
dicación 1ª, según los cuales el gas inerte usado en la
operación d) es nitrógeno.

15 6ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivin-
dicación 1ª, según los cuales en la operación d), se hace
pasar nitrógeno a 120 a 140°C a través del lecho de car-
bono activado saturado con agua.

 7ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivin-
dicación 1ª, según los cuales el gas inerte usado en la
operación e) es nitrógeno.

20 8ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivin-
dicación 1ª, según los cuales en la operación e), se usa
nitrógeno a una temperatura inferior a 20°C para enfriar
el carbono caliente.

25 9ª.- Perfeccionamientos introducidos en un pro-
cedimiento de separación de cloruro de vinilo de corrientes
gaseosas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-

1 cede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas
a máquina por una sola de sus caras.

5

Madrid, 13. OCT. 1976

P.A.

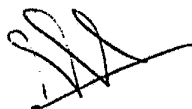
10

Alberto de Elzaburu
Por Poder, 

15

20

25


GM. 30