

----- P.~ 22.903 -----  
A. 64.176  
Case 3.183 JRH(AMS)

277978



277978

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

formulada el 5 de Junio de 1962, con el N<sup>o</sup> 277.978

en

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamerica-  
rica, establecida en Bartlesville, Oklahoma, E.U.A.

por:

" UN PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA INHIBIR LA  
FORMACION DE POLIMERO AUTO-PROPAGADOR INSOLUBLE  
EN BENCENO ".

-----  
Este invento se refiere a la inhibición  
de la polimerización.- Según una realización, se refiere  
a la inhibición de la formación indeseable de polímero -  
en el equipo de tratamiento.- De acuerdo con una reali-  
5 zación específica, este invento se refiere a la inhibi-  
ción del desarrollo indeseable de polímero en el equipo  
en que se maneja material monómero, tal como butadieno.

Es bien sabido que los materiales monó-  
meros, tal como 1,3-butadieno, estireno y análogos, se -  
10 polimerizan para dar un material opaco, poroso, duro, in

277978



soluble en disolventes ordinarios tal como benceno o tetracloruro de carbono, y que tiene la facultad de sembrarse a sí mismo o crecer cuando está en contacto con material monómero gaseoso o líquido, a lo que se ha denominado en esta técnica polímero esponja o de coliflor y, más recientemente, polímero de "palomitas de maíz".- La denominación de "polímero de palomitas de maíz" se usará en toda esta Memoria descriptiva y en las reivindicaciones para designar un polímero auto-propagante -- que tiene las características arriba mencionadas.- El polímero de "palomitas de maíz" puede formarse por la polimerización de material monómero en el que un enlace olefínico se conjuga con otro enlace olefínico, como en las diolefinas conjugadas, tal como 1,3,-butadieno, o por la polimerización de compuestos en los cuales el enlace olefínico está conjugado con alguno otro tipo de enlace insaturado, por ejemplo, tal como el enlace insaturado de un anillo aromático, como en el estireno, o un doble enlace carbono-oxígeno, tal como en el metacrilato de metilo.- La copolimerización de los materiales arriba mencionados producirá también el polímero de tipo "palomitas de maíz".- La propiedad más notable del polímero de palomitas de maíz es su facultad de sembrarse a sí mismo o crecer cuando está en contacto con material monómero gaseoso o líquido.

La fabricación, separación y purificación de butadieno y estireno constituyen actualmente la base de la industria del caucho sintético.- En las instalaciones, tal como la que se describe en la patente americana nº 2.386.310, de 9 de Octubre de 1945, conce-

277978



dida a K.H.Hachmuth, en las que el butadieno se recupera, se separa o se purifica por procedimientos que se basan en la destilación fraccionada, el crecimiento del polímero de "palomitas de maíz" ha dado lugar a muchas complicaciones.- El rápido crecimiento del polímero de "palomitas de maíz" no solamente ocasiona una pérdida de mucho material valioso, sino que además taponan los fraccionadores, tubos, bombas, condensadores y otro equipo auxiliar lo cual da como resultado interrupciones costosas de la instalación total.- Además, el aumento de volumen que se origina cuando se convierte material monómero gaseoso o líquido en polímero de "palomitas de maíz", ocasiona presiones excesivas, que son suficientes para causar la rotura de las tuberías de acero y la deformación de los fraccionadores y partes análogas.- En un caso, una columna de fraccionar de 2,74 m. de diámetro usada para purificar butadieno se retiró del servicio y se limpió.- Accidentalmente, se dejaron algunos pequeños gérmenes de polímero de "palomitas de maíz" sobre un plato de la columna.- Al cabo de unos pocos meses, el crecimiento de estos pocos minúsculos gérmenes fué suficiente para atascar totalmente el espacio de 0,60m x 2,74 m. de diámetro entre los platos de la columna y deformar las vigas que soportaban el más alto de los dos platos.- Una masa de polímero de esta naturaleza sólo puede quitarse a mano, por procedimientos que realmente se parecen a los empleados en las minas.- Por otra parte, se ha sabido que el crecimiento del polímero de "palomitas de maíz" rompía las tuberías de acero mientras estaban llenas con líquidos muy inflamables, tal como butadieno.- Así, pues, se comprende fácilmente qué riesgos se originan del creci-

277978



miento de polímero de "palomitas de maíz".

El crecimiento del polímero de "palomitas de maíz" es un fenómeno que ha sido estudiado por muchos investigadores.- Una hipótesis que se ha propuesto es que el polímero de "palomitas de maíz" contiene un gran número de grupos que dan lugar a radicales libres.- Un grupo de esta índole podría ser un hidroperóxido, que se forma cuando el oxígeno ataca a los grupos metileno adyacentes a un enlace olefínico.- Cuanto mayor es el número de grupos metileno en un polímero, mayor es su actividad como germen de polímero de "palomitas de maíz".- Independientemente del mecanismo de reacción exacto del crecimiento de polímero de "palomitas de maíz", el problema más apremiante es proporcionar un medio para inhibir o prevenir este crecimiento.- Tomando como base la hipótesis anterior del crecimiento de las "palomitas de maíz" se ha supuesto por otros investigadores que un desactivador ideal sería un agente volátil que destruyese el peróxido presente en el germen y previniese la formación de peróxidos adicionales.- Esto podría conseguirse mediante una sustancia que destruyese los dobles enlaces que son los que favorecen la oxidación que conduce a los grupos peróxido.- También se podría combinar el material desactivante con el germen e inhibir así las reacciones del tipo de radicales libres.- Es sabido que el dióxido de nitrógeno en mezcla diluida con aire es absorbido por el germen de polímero de "palomita de maíz" que queda de este modo inactivado.- Para una desactivación efectiva con dióxido de nitrógeno, el germen de polímero de "palomitas de maíz" tiene que estar seco y es preciso mante-

277978



ner la temperatura durante el tratamiento de desactivación a unos 79,4 - 93,3<sup>o</sup> C.- Se sabe también que un tratamiento en fase vapor, que emplee aproximadamente de 5 a 10 por ciento de dióxido de nitrógeno en mezcla con nitrógeno, es efectivo en la desactivación de germen de "palomita de maíz".- En una solicitud americana de Boatrigh y col., número de Serie 775.568, depositada el 22 de Septiembre de 1947, se describe el uso de ácido nítrico como material desactivante de polímero de "palomitas de maíz".

Nosotros hemos descubierto un nuevo procedimiento para inhibir la iniciación y/o el crecimiento de polímero de "palomitas de maíz" mediante el uso de una solución acuosa de un nitrito metálico acuosoluble.- Este procedimiento se funda en hacer pasar una solución acuosa de un nitrito metálico acuosoluble, tal como un nitrito de metal alcalino o alcalino térreo, que contenga un material tampón, por ejemplo, fosfato disódico, a través del sistema de destilación de material monómero y equipo análogo, y en contacto con el mismo.

Un objeto de este invento es proporcionar un método para inhibir la polimerización.

Otro objeto es inhibir el crecimiento de polímero de "palomitas de maíz".

Otro objeto adicional es proporcionar un método para desactivar germen de polímero de "palomitas de maíz".

Otro objeto más es proporcionar un método para la inhibición de la formación de material polímero de "palomitas de maíz" por la polimerización de mate-



riales monómeros.

277978

Aún otro objeto que puede añadirse es proporcionar un método para inhibir la polimerización de --  
diolefinas conjugadas monómeras para producir polímero -  
de "palomitas de maíz".

Todavía otro objeto es la inhibición de --  
la polimerización de butadieno para producir polímero de  
"palomitas de maíz" en una zona de fraccionamiento de bu  
tadieno.

Otros objetos y ventajas de este invento  
se pondrán de manifiesto para los expertos en ésta técni  
ca por la descripción y discusión que se adjuntan.

En el procedimiento de nuestro invento, -  
la iniciación y/o crecimiento de polímero de "palomitas de  
maíz" en una zona de destilación de material monómero y  
equipo análogo, incluyendo bombas, válvulas, tuberías y  
análogo, se exhibe haciendo pasar, continua o intermiten  
temente, una solución acuosa de un nitrito metálico acuo  
soluble, por ejemplo nitrito sódico, a través de la zona  
de destilación y equipo análogo durante la destilación -  
de material monómero, por ejemplo butadieno.- Las condi  
ciones de temperatura y presión bajo las cuales se pasa  
la solución de nitrito a través de la zona de destila-  
ción y equipo análogo serán aquellas a que se están reali  
zando la destilación o el fraccionamiento del material -  
monómero.- Estas condiciones variarán con el material -  
monómero diferente que se esté destilando o fraccionando  
y con otros factores que intervengan.- Por ejemplo, las  
condiciones empleadas en el fraccionamiento de butadieno  
no serán iguales que las que se empleen cuando se frac--



277978

ciona estireno.- Sin embargo, la temperatura y la presión dependen una de otra; por ejemplo cuando se usa una presión específica en el fraccionamiento o en la destilación de un material específico, se fija automáticamente la temperatura y viceversa.

De acuerdo con una realización de este invento, la formación y/o el crecimiento de polímero de "palomitas de maíz" en una zona de fraccionamiento de material monómero se inhibe mediante el uso de una solución acuosa que contiene un nitrito de metal alcalino, por ejemplo, nitrito sódico.- En una realización específica, el procedimiento de este invento se funda en la inyección de una solución acuosa de nitrito sódico en la porción superior de una zona de fraccionamiento de butadieno.- Si se desea la solución de nitrito puede añadirse al acumulador de reflujo y hacerse pasar con la corriente de reflujo a la zona de fraccionamiento donde fluye en sentido descendente a través de la superficie interna de la zona de fraccionamiento, y en contacto con la misma.- La solución de nitrito se retira de la base de la zona de fraccionamiento y se devuelve al sistema.- La concentración del nitrito en la solución acuosa puede variar desde, aproximadamente, 1 por ciento a 20 por ciento o más en peso de la solución, pero, usualmente, es preferible una solución de aproximadamente 4 a 10 por ciento.- El porcentaje exacto empleado dependerá del nitrito empleado y de otros factores, tal como solubilidad del nitrito en agua y condiciones bajo las cuales se emplea.- En algunos casos, puede ser conveniente una solución saturada con un nitrito metálico a una temperatura de 21,1-26,6<sup>o</sup> C.

277978



La cantidad de solución acuosa de nitrito inyectada en la porción superior de la zona de fraccionamiento de material monómero, tal como una columna de -- fraccionamiento de butadieno, es equivalente a 0,05-3,0, aproximadamente o más, por ciento, en volumen, del flujo descendente de líquido en la columna, pero preferiblemente la cantidad inyectada es equivalente a 0,1-1,0 por ciento en volumen del flujo descendente de líquido en la columna.- La solución acuosa de nitrito se retira del fondo de la zona de fraccionamiento y se retorna a la -- parte superior directamente o con la corriente de reflujo.- Ensayos realizados han demostrado que la operación de fraccionamiento de material monómero no se perjudica por la presencia de agua.

Es sabido que ciertos nitritos, particularmente el nitrito sódico, reaccionan en solución ácida con butadieno formando productos inestables explosivos.- Es posible y probable que ciertos ácidos puedan llegar hasta los sistemas de fraccionamiento de material monómero.- Esto sucede particularmente en sistemas de fraccionamiento de butadieno empleados en ciertas instalaciones de fabricación de butadieno que emplean furfural en un procedimiento de destilación extractiva para la recuperación de butadieno.- Por tanto, en una realización de este invento, conviene mantener la solución acuosa de nitrito sódico en estado alcalino.- Para mantener la solución de nitrito sódico dentro de los límites de pH deseados, es decir, de 7 a 11, se le añade un material tampón, tal como fosfato disódico.- Para la puesta en práctica de nuestro invento, puede emplearse cualquier tampón --



277978

acuoso soluble, tal como fosfato disódico, fosfato trisódico, bicarbonato sódico, borato sódico o análogos, que -- mantenga la solución de pH entre 7 y 11, y preferiblemente entre 8 y 9, pero nosotros preferimos usar fosfato di-  
5 sódico.- La cantidad de material tampon empleada en la solución de nitrito es aquella que sea suficiente para mantener la solución en los límites de pH deseados.- Una solución al 6 por ciento en peso de nitrito sódico en -- agua, que contenga 1 por ciento de fosfato disódico, en --  
10 peso, tiene un pH ligeramente menor de 8,8.

Las condiciones empleadas en la puesta en práctica de nuestro invento son las empleadas en la zona de fraccionamiento cuando se separa material monómero, tal como butadieno o estireno, de otras impurezas.-  
15 Si se considera conveniente, la solución de nitrito sódico puede hacerse circular a través del sistema de fraccionamiento antes de la introducción del material monómero, con el fin de recubrir las paredes del equipo con una película de la solución antes de que el material monómero en --  
20 tre en contacto con las paredes del equipo.- En todo caso, la solución de nitrito sódico se pasa a través del equipo durante la operación de fraccionamiento para inhibir la formación o crecimiento de polímero de "palomitas de --  
maíz".

25 El dibujo que se adjunta ilustra de modo esquemático una realización de este invento.

Con referencia al dibujo, se hace pasar un material que contiene butadieno desde cualquier fuente apropiada a una zona de fraccionamiento que se representa por el fraccionador, 4.- El fraccionador 4 se man-  
30



277978

tiene en condiciones operatorias adecuadas para retirar butadieno sustancialmente puro como producto de cabecera.--  
Desde el fraccionador 4, pasa butadieno sustancialmente puro, a través de la tubería 6, el condensador 8 y el acumulador de reflujo 10, desde donde se retira del sistema una porción a través de la tubería 9.- Una parte del butadieno procedente del acumulador de reflujo 10 se retorna como reflujo al fraccionador 4 a través de la tubería 12.- En el tanque de mezclado 14, se prepara una solución de nitrito sódico, que contiene fosfato disódico como inhibidor, con medios adecuados, no representados, y la solución resultante se hace pasar a través de la tubería 16 al acumulador de reflujo 10.- Una porción de la solución de nitrito sódico se hace pasar, junto con butadieno de reflujo, a través de la tubería 12 y la mezcla se introduce por la parte superior del fraccionador 4.- La solución de nitrito sódico pasa en sentido descendente a través del fraccionador 4 donde entra en contacto con la superficie interna del fraccionador, inhibiendo así la formación de polímero de "palomitas de maíz" o desactivando el germen de polímero de "palomitas de maíz" que pueda haber presente.- Se mantiene una fase líquida en la porción del fondo del fraccionador 4, que se separa en una fase acuosa y una fase hidrocarbonada; la inferior, o fase acuosa, se retira del fondo del fraccionador 4 a través de la tubería 18 y se devuelve al sistema a través del tanque de mezclado 14 y la tubería 16 al acumulador de reflujo 10 donde pasa con el reflujo de butadieno a través de la tubería 12, al fraccionador 4; el material hidrocarbonado, que hierve por encima del bu

277978



tadieno, comprende la fase líquida superior y se retira del fraccionador 4 a través de la tubería 20 para seguir tratándolo según se desee.- Si se considera conveniente, puede retirarse una parte de la solución acuosa del sistema a través de la tubería 22.- Se añade al tanque de mezcla la solución de composición de nitrito sódico, a medida que se necesite.

En el dibujo esquemático adjunto, se ha omitido intencionadamente la referencia a algunos componentes del equipo, tal como bombas, manómetros, y otras piezas, que, como es lógico, serían necesarias para el funcionamiento real del procedimiento.- Únicamente se ha presentado el equipo suficiente para ilustrar el procedimiento del invento, entendiéndose que no ha de imponerse ninguna limitación a este invento fundada en el dibujo ni en su descripción.

En algunos casos, puede ser necesario o conveniente tratar una zona de fraccionamiento o de destilación de material monómero, que ha estado funcionando previamente, con una solución de nitrito para desactivar el germen de polímero de "palomitas de maíz" presente en la misma.- En tal caso, conviene retirar, por cualquier medio apropiado, todas las acumulaciones principales, si las hay, de polímero de "palomitas de maíz", antes de tratar el sistema con la solución de nitrito.- Después de un tratamiento de este tipo, el germen de polímero de "palomitas de maíz", si le hay, del sistema, se desactivará antes de reanudar la destilación de material monómero.

Hay muchas ventajas en este nuevo método

277978



para inhibir la iniciación de polímero de "palomitas de maíz" y desactivar el germen de polímero de "palomitas de maíz".- En primer lugar, el nitrito sódico empleado es fácilmente asequible y relativamente barato.- La solución de nitrito es un inhibidor efectivo a temperaturas comprendidas entre límites a los que se está fraccionando el material monómero.- El germen de polímero de "palomitas de maíz" no necesita estar seco para inhibición o desactivación con una solución acuosa de nitrito sódico, lo cual es una ventaja importante en las operaciones en escala comercial.- Por ejemplo, al preparar una columna de destilación fraccionada para cualquier tipo de desactivación de germen de polímero de "palomitas de maíz", la práctica usual es escurrir la columna de hidrocarburo líquido y luego hacer pasar vapor de agua por la columna hasta que queda libre de vapores de hidrocarburo.- En la operación de "vaporizado" se condensa una parte de vapor de agua mojando, por tanto, el germen de polímero de "palomitas de maíz".- Se ha encontrado que la presencia de humedad influye de modo desfavorable en la eficacia del dióxido de nitrógeno, por ejemplo, como agente desactivante, pero, como es lógico, este no es el caso para la solución de nitrito acuosa.- Una ventaja muy importante del procedimiento de este invento es que no es necesario cerrar una instalación para desactivar germen de polímero de "palomitas de maíz".- La solución de nitrito se bombea a la zona de fraccionamiento durante el funcionamiento regular.

El invento aquí descrito proporciona un método sencillo y barato para inhibir la polimerización

277978



de germen de polímero de "palomitas de maíz" (y evitar -  
el "reventado" y crecimiento del mismo) en una atmósfera  
fluida que contiene uno o más compuestos en los que un -  
enlace olefínico está conjugado con otro enlace olefíni-  
5 co análogo, tal como en las diolefinas conjugadas o com-  
puestos en que el enlace olefínico está conjugado con al  
gún otro tipo de enlace insaturado, tal como un enlace -  
insaturado en un anillo aromático, o el enlace carbono-  
oxígeno, tal como se encuentra en el metacrilato de meti  
10 lo.

El siguiente ejemplo demuestra algunas -  
de las ventajas del invento pero no le limita.

E J E M P L O

15 Para determinar si el nitrito sódico es  
efectivo para la inhibición del crecimiento de polímero  
de "palomitas de maíz" a un pH elevado, se amortiguó una  
solución de nitrito sódico al 6 por ciento al pH deseado,  
empleando fosfato disódico y fosfato trisódico, y la so-  
20 lución tamponada se añadió a ampollas de vidrio que con-  
tenían 0,2 gramos de germen de polímero de "palomitas de  
maíz" y 10 mililitros de estireno. El volumen añadido  
se calculó para que contuviera nitrito sódico igual al -  
10 por ciento del peso de germen de polímero.- Las amp  
25 llas se enfriaron en un baño de Hielo seco-isooctano, se  
cerraron y se incubaron a 75°C.- Los datos de la Tabla  
I que se dá a continuación indican que, aunque las muestras  
de control habían "reventado" completamente al cabo de -  
40 horas de incubación, ninguna de las muestras tamponada  
30 que contenía nitrito sódico había comenzado a crecer des



pués de 230 horas.

277978

T A B L A I

5 Efecto del nitrito sódico sobre el crecimiento de polímero de "palomitas de maíz" a pH controlado.

pH de la prueba	Crecimiento del polímero en centímetros por número de horas de incubación					Tampon
	0	12	40	100	230	
10						
7	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
7,5	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
8,0	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
15	8,5	0,95	0,95	0,95	0,95	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
10,8	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Control	0,95	5,08	11,43	11,43	11,43	Ninguno

20 Se sobreentenderá que este invento no debe limitarse innecesariamente a la descripción y discusión anteriores y que pueden introducirse modificaciones y variaciones sin apartarse sustancialmente del invento ni del alcance de las reivindicaciones.

25



--- N O T A ---

277978

5 Los puntos de invención propia, no nueva,  
pero no establecida, practicada ni divulgada en España,  
que se presentan para que sean objeto de ésta solicitud  
de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los si-  
guientes:

10 1.- Un procedimiento contínuo para in-  
hibir la formación de polímero auto-propagante insoluble  
en benceno en una zona de fraccionamiento de butadieno\_  
en la que se está fraccionando butadieno, que comprende  
introducir una solución acuosa que contiene de 1 a 20 -  
por ciento en peso de nitrito sódico y suficiente canti-  
15 dad de un material tampón acuosoluble para mantener el\_  
pH de dicha solución acuosa entre los límites de 7 a 11,  
en una zona de acumulador de reflujo asociada con dicha  
zona de fraccionamiento de butadieno, hacer pasar dicha  
solución acuosa junto con butadieno de reflujo a una --  
20 porción superior de dicha zona de fraccionamiento de bu-  
tadieno durante la operación de fraccionamiento de buta-  
dieno, dejando fluir dicha solución acuosa en sentido -  
descendente a través de dicha zona de fraccionamiento,-  
separar dicha solución acuosa como fase acuosa en la --  
25 porción del fondo de dicha zona de fraccionamiento, y -  
devolviendo dicha fase acuosa a dicha zona de acumulador  
de reflujo.

30 2.- Un procedimiento contínuo para inhi-  
bir la formación de polímero auto-propagante insoluble\_  
en benceno en una zona de fraccionamiento de butadieno\_

277978



en la que se está fraccionando butadieno, que comprende  
introducir una solución acuosa que contiene de 4 a 10 --  
por ciento en peso de nitrito sódico y suficiente canti-  
dad de un material tampón acuosoluble para mantener el -  
5 pH de dicha solución acuosa entre los límites de 8 a 9 -  
en una porción superior de dicha zona de fraccionamiento  
de butadieno durante la operación de fraccionamiento de -  
butadieno, dejando dicha solución acuosa que fluya en sen-  
tido descendente a través de dicha zona de fraccionamien-  
10 to de butadieno, separar dicha solución acuosa de la por-  
ción del fondo de dicha zona de fraccionamiento y devol-  
ver dicha solución acuosa a una porción superior de di-  
cha zona de fraccionamiento.

3.- Un procedimiento continuo para inhi-  
15 bir la formación de polímero auto-propagante insoluble -  
en benceno en una zona de fraccionamiento de butadieno -  
en la que se está fraccionando butadieno, que comprende -  
introducir una solución acuosa que contiene nitrito sódi-  
co en la cantidad de 1 por ciento en peso hasta la nece-  
20 saria para producir una solución saturada (e incluyendo -  
dicha cantidad) a 21,1-26,6°C., conteniendo también di-  
cha solución suficiente cantidad de un material tampón -  
acuosoluble para mantener el pH de dicha solución entre -  
los límites de 7 y 11 en una porción superior de dicha -  
25 zona de fraccionamiento de butadieno durante la opera-  
ción de fraccionamiento de butadieno, dejando que dicha -  
solución acuosa fluya en sentido descendente a través de  
dicha zona de fraccionamiento de butadieno, retirar di-  
cha solución acuosa de la porción del fondo de dicha zo-  
30 na de fraccionamiento, y devolver dicha solución acuosa -

277978



a una porción superior de dicha zona de fraccionamiento.

4.- Un procedimiento continuo para inhibir la formación de polímero auto-propagante insoluble en benceno en una zona de fraccionamiento de butadieno en la que se está fraccionando butadieno, que comprende introducir una solución acuosa que contiene de 1 a 20 por ciento en peso de nitrito sódico en la porción superior de dicha zona de fraccionamiento de butadieno y mantener dicha solución acuosa en la zona de fraccionamiento durante la operación de fraccionamiento de butadieno, dejando a dicha solución acuosa que fluya en sentido descendente a través de dicha zona de fraccionamiento, y separar dicha solución acuosa de la porción del fondo de dicha zona de fraccionamiento.

5.- Un procedimiento continuo para inhibir la formación de polímero auto-propagante insoluble en una zona de fraccionamiento de butadieno en la que se está fraccionando butadieno, que comprende introducir continuamente una solución acuosa que contiene de 1 a 20 por ciento en peso de un nitrito metálico seleccionado del grupo constituido por nitritos de metal alcalino y alcalinotérreo en una porción superior de dicha zona de fraccionamiento de butadieno durante la operación de fraccionamiento de butadieno, dejando que dicha solución acuosa fluya en sentido descendente a través de dicha zona de fraccionamiento, y separar dicha solución acuosa de la porción del fondo de dicha zona de fraccionamiento.

6.- Un procedimiento continuo para inhibir la formación de polímero auto-propagante insoluble en benceno en una zona de fraccionamiento de butadieno en -

277978



la que se está fraccionando butadieno, que comprende introducir una solución acuosa que contiene de 1 a 20 por ciento en peso de un nitrito de metal alcalino y suficiente cantidad de un material tampón acuosoluble para mantener el pH de dicha solución acuosa dentro de los límites de 7 y 11, en una porción superior de dicha zona de fraccionamiento de butadieno durante la operación de fraccionamiento de butadieno, dejando que dicha solución acuosa fluya en sentido descendente a través de dicha zona de fraccionamiento, separar dicha solución acuosa de la porción del fondo de dicha zona de fraccionamiento, y devolver dicha solución acuosa a una porción superior de dicha zona de fraccionamiento.

7.- Un procedimiento continuo para inhibir la formación de polímero auto-propagante insoluble en benceno en una zona de fraccionamiento de butadieno en la que se está fraccionando butadieno, que comprende introducir una solución acuosa que contiene de 1 a 20 por ciento en peso de un nitrito de metal alcalino y suficiente cantidad de un material tampón acuosoluble para mantener el pH de dicha solución acuosa entre los límites de 7 y 11, en una porción superior de dicha zona de fraccionamiento de butadieno durante la operación de fraccionamiento de butadieno, dejando que dicha solución acuosa fluya en sentido descendente a través de dicha zona de fraccionamiento, manteniendo una masa de líquido en la porción inferior de dicha zona de fraccionamiento, dejando que dicha masa de líquido se separe por gravedad en una fase acuosa inferior y una fase no acuosa superior, y devolver dicha fase acuosa a una porción superior de di-



cha zona de fraccionamiento.

277978

8.- El procedimiento de la reivindicación 7 donde dicho nitrito de metal alcalino es nitrito sódico.

5 9.- El procedimiento de la reivindicación 7 donde dicho nitrito de metal alcalino es nitrito potásico.

10 10.- El procedimiento de la reivindicación 7 donde dicho nitrito de metal alcalino es nitrito de litio.

15 11.- Un procedimiento para inhibir la formación de polímero auto-propagante insoluble en una zona de fraccionamiento de butadieno en la que se está fraccionando butadieno, que comprende introducir una solución acuosa que contiene de 1 a 20 por ciento en peso de un nitrito metálico acuosoluble en una porción superior de dicha zona de fraccionamiento de butadieno durante la operación de fraccionamiento de butadieno, dejando que dicha solución acuosa de nitrito metálico fluya en sentido descendente a través de dicha zona de fraccionamiento, manteniendo una masa de líquido en la porción inferior de dicha zona de fraccionamiento, dejando a dicha masa de líquido que se separe por gravedad en una fase acuosa inferior y una fase no acuosa superior, y devolver dicha fase acuosa a una porción superior de dicha zona de fraccionamiento.

25 30 12.- Un procedimiento para inhibir la formación de polímero auto-propagante insoluble en una zona de fraccionamiento de butadieno en la que se está fraccionando butadieno, que comprende introducir una so-

277978



lución acuosa que contiene un nitrilo metálico acuosolu-  
ble en la cantidad de 1 por ciento en peso hasta la can-  
tidad de dicho nitrito metálico necesaria para producir  
una solución saturada a 21,1-26,6°C. (e incluyendo dicha  
5 cantidad), en una porción superior de dicha zona de frac-  
cionamiento de material monómero durante la operación de  
fraccionamiento de butadieno, dejando a dicha solución -  
acuosa de nitrito metálico que fluya en sentido descen-  
dente a través de dicha zona de fraccionamiento manteniend  
10 do una masa de líquido en la porción inferior de dicha -  
zona de fraccionamiento dejando que dicha masa de líquid  
do se separe por gravedad en una fase acuosa inferior y  
una fase no acuosa superior, y devolver dicha fase acuo-  
sa a una porción superior de dicha zona de fraccionamien  
15 to.

13.- UN PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA IN-  
HIBIR LA FORMACION DE POLIMERO AUTO-PROPAGADOR INSOLUBLE  
EN BENCENO.

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

Esta Memoria consta de veinte hojas es-  
critas por una sola de sus caras.

Madrid, 24 19 1952

P. A.

Alberto de Eizabur  
Ingeniero

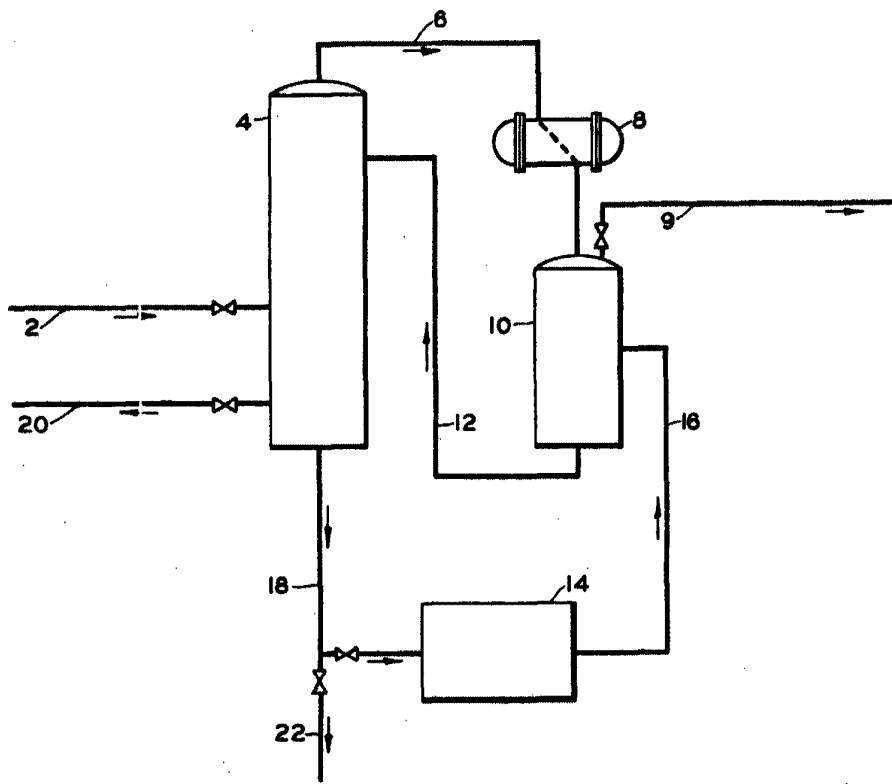
*Alberto de Eizabur*

SPAIN

ESCALA VARIABLE PHILLIPS PETROLEUM COMPANY I/I



277978



Alfonso de E. ...  
S. ...  
*[Handwritten signature]*