



302492

302492

MEMORIA DESCRIPTIVA

de la PATENTE DE INVENCION que se solicita por 20 años para España, a favor de EMPRESA AUXILIAR DE LA INDUSTRIA, S.A., entidad española domiciliada en Madrid, Plaza de Salamanca, 8, por

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN POLIMERO ADSORBENTE DE SO₂ QUE PROMUEVE SU OXIDACION"

del que son inventores: D. José FONTAN YANES

D. Conrado IRIARTE FERNANDEZ

D. Antonio MACIAS SANTOS

- La presente invención proporciona un método general para la obtención de un polímero especialmente apto para adsorber el dióxido de azufre y al mismo tiempo, o de manera sucesiva, promover la oxidación de dicha sustancia a trióxido de azufre, en fase adsorbida y en el seno del propio polímero, mediante el paso de gases oxigenados a su través. El polímero o resina que se obtiene por el procedimiento objeto de la presente invención, dispuesto en gránulos, perlas o trozos de tamaño adecuado y convenientemente humedecido constituye el re-
5. lleno ideal de una columna; de manera que al pasar por ella cualesquiera gases que contengan dióxido de azufre, tales como gases de tostación, gases de chimenea, gases residua-
- 10.



- les de la fabricación de ácido sulfúrico o gases metalúrgicos, dicho óxido queda sustancialmente retenido por el polímero y se oxida íntegramente a trióxido de azufre, siempre en fase adsorbida, por el oxígeno del aire, oxígeno técnico u otros gases oxigenados, sin más que éstos se hagan pasar también a través de la mencionada columna. Después el polímero o resina, cuyo método de preparación reivindicamos, queda
- 15.
20. apto para adsorber de nuevo dióxido de azufre lixiviando con disoluciones alcalinas, tales como las amoniacaes; se obtiene así en disolución el sulfato correspondiente quedando exenta la resina o polímero de trióxido de azufre. Y esto de una manera indefinida sin que el polímero sufra alteraciones o modificaciones que le resten actividad.
- 25.

La preparación de un polímero de esta clase supone la modificación de determinadas variables fundamentales de las conocidas técnicas clásicas de polimerización, para conseguir así las características específicas exigidas por el uso del polímero a fin de que éste sea: insoluble en medio ácido y alcalino -dada la serie de ciclos a que se ha de someter- y termoestable, que no sufra variación durante los procesos de retención y oxidación del SO_2 . Es decir, no puede ser rígido porque si lo fuera se rompería en la fase de

30.

35. oxidación.

Con nuestro procedimiento de obtención hemos logrado polímeros insolubles en medio ácido y alcalino con una capacidad de adsorción del 20 al 30% en peso de SO_2 , suficientemente flexibles para experimentar deformaciones elásticas

40. del 50 al 100% en volumen durante el proceso de adsorción y oxidación sin sufrir disminución del tamaño de grano en una



302492

- serie indefinida de ciclos y que a su vez poseen una gran selectividad para el SO_2 , ya que hemos comprobado experimentalmente que el SO_2 y los óxidos de nitrógeno que pueden
45. acompañar a los gases sulfurosos, no son retenidos por las resinas obtenidas según nuestro procedimiento

- En su preparación hemos empleado como monómero básico, las vinilpiridinas, las alquil-vinilpiridinas, las vinilquinoleínas y sus mezclas y como comonómero polifuncional
50. divinilbenceno fundamentalmente, aunque también se consiguen buenos resultados con compuestos alifáticos, tales como vinilacetileno, divinilacetileno, alfa-metil-vinil-acetileno, etc.

- Los polímeros obtenidos por polimerización de estos compuestos con las técnicas usuales son resinas clásicas de
55. cambio de anión que generalmente contienen un grado de entrecruzamiento elevado, lo que supone una estructura rígida, por consiguiente no apta para la adsorción y la oxidación del gas ácido correspondiente, ya que el aumento de volumen originado por estos procesos produciría la rotura de la resina, dando
60. lugar a la formación de finos con los inconvenientes consiguientes -pérdidas de resina, arrastrada por los gases y aumento considerable de la pérdida de carga que provoca el lecho.

- Con nuestros experimentos hemos conseguido un grado
65. de de entrecruzamiento regulable a voluntad, según las proporciones del compuesto di y tetrafuncional, hasta alcanzar estructuras elásticas. Estas se consiguen manteniendo la proporción del agente de entrecruzamiento baja, es decir, entre límites que oscilan del 1 al 10%, de preferencia entre 3 y 6%.

70. Nuestro procedimiento es aplicable en técnicas de polimerización en bloque, en bloque sobre soporte y en per-



302492

las.

Este último, lo consideramos especialmente interesante, porque permite obtener copolímeros perfectamente homogéneos, en los que la capacidad de adsorción es función únicamente del tipo de piridina y de la estructura y composición del copolímero.

Para conseguir una buena polimerización en suspensión, que proporcione perlas transparentes, homogéneas, flexibles, termoestables, insolubles en medio ácido y alcalino, de diámetro comprendido entre 0,5 y 2 mm hay que trabajar en determinadas condiciones que consideramos críticas en nuestro procedimiento y que indicamos a continuación:

La polimerización en suspensión con bajo contenido de agente de entrecruzamiento, ofrece grandes dificultades por la solubilidad parcial de las vinil-piridinas en el medio de suspensión. Esta dificultad se ha eliminado manteniendo una alta concentración iónica en la fase acuosa dispersante del sistema a polimerizar que evita la homopolimerización indeseada -muy perjudicial- de las vinil-piridinas en dicha fase. Esto se consigue mediante adición controlada de cloruro sódico hasta una densidad tal que permita simultáneamente una dispersión en gotas de la fase monomérica para dar finalmente el tamaño de perla deseado. La concentración de cloruro sódico óptima se alcanza añadiendo a cada 100 volúmenes de fase dispersante original de 20-40 volúmenes de solución saturada de dicha sal.

Otro factor importante a tener en cuenta es el pH del medio de suspensión, que debe regularse y mantenerse entre límites estrechos, de 7,2 a 8,5, de preferencia entre 7,5 y 7,8.



302492

Finalmente, es necesario modificar la velocidad de agitación a medida que progresa el grado de polimerización.

105. Si se utilizan agentes de suspensión orgánicos, la reacción se realiza en dos etapas. La primera con un número de r.p.m. igual ó menor que 150, variando la velocidad de agitación a 200 r.p.m. cuando se alcanza un 30-40 % de conversión.
110. Perlas del tamaño indicado anteriormente y de buena calidad se han conseguido empleando agentes de suspensión orgánicos, tales como metacrilatos sódico, potásico y amónico y alcohol polivinílico y agentes inorgánicos como fosfato tricálcico, carbonato magnésico, talco y diversos tipos de bentonitas cálcicas y sódicas y realizando la polimerización en atmósfera inerte. Se adopta esta precaución para evitar que se formen productos de oxidación que quedarían como tales en la masa polimérica haciendo que ésta pierda capacidad de retención de SO_2 y de su subsiguiente oxidación.
115. Para facilitar mejor la comprensión de lo que antecede se incluyen a continuación los siguientes ejemplos prácticos, en los que se ilustran algunas de las formas de llevar a cabo nuestro procedimiento, el cual no se circunscribe, naturalmente, a las limitaciones de los mismos.
120. Ejemplo 1
Se preparó un copolímero de metilvinilpiridina (MVP)/divinilbenceno (DVB), conteniendo de 0,5 a 10 partes de DVB por 100 partes de MVP. La mezcla de monómeros a la que se adiciona un 1% de catalizador tipo peróxido, se calien-



302492

130. ta a baño maría, borboteando nitrógeno. Una vez alcanzado el grado siruposo adecuado se vierte en varillas de vidrio, las cuales se dejan a temperatura ambiente para evitar un embalamiento en la reacción que provocaría la formación de burbujas en la masa polimérica. Después de 24 horas se lleva a
135. estufa a 40°C y se eleva la temperatura gradualmente unos 15°C por hora. Al cabo de 3 horas, la polimerización es total. El polímero se saca de la varilla mecánicamente y se corta en trozos de la longitud deseada, para utilizarlo como relleno de columnas.
140. El producto obtenido es de aspecto cristalino, transparente, ligeramente amarillento, insoluble e infusible, y se hincha al adsorber ácido sulfúrico o anhídrido sulfuroso, recuperando su volumen normal al lavar con amoníaco.

Ejemplo 2

145. Se polimeriza un copolímero de MVP/DVB, conteniendo de 3 a 6 partes en peso de DVB por 100 de MVP en masa. Se prepara un siruposo con la mezcla de monómero a la que se adiciona un 1% de catalizador. Se calienta la mezcla así preparada a baño maría, borboteando nitrógeno. Una vez preparado
150. el siruposo, se sumergen en él mallas metálicas o mat de vidrio, previamente tratado con silano. Se saca la malla que sale cubierta de copolímero, se lleva a estufa a vacío y se calienta a 65°C, durante 5 horas con lo que la polimerización es total.
155. Se obtiene así una placa de copolímero que puede dimensionarse de acuerdo con las exigencias impuestas para su aplicación como relleno de columnas. El copolímero es cristalino, transparente y ligeramente amarillento, insoluble, infusible, se hincha al adsorber ácido sulfúrico, o SO₂ y recupere



160 ra su volumen normal al lavar con amoníaco.

302492

Ejemplo 3

Se prepara una solución de pH 7,5, mezclando 63 cc de polimetacrilato sódico o amónico de Mn^- aproximadamente 120.000; tiempo de caída de cápsula Ford a 22°C 1 min., 25 seg. y 837 cc de agua, se introduce en un reactor de 2 litros, provisto de agitador de ancla con paletas perpendiculares a las mismas. Se añade una mezcla de monómero que contiene de 1 a 6 partes de DVB, completando en cada caso hasta 100 partes con MVP, a la mezcla así formada se adicionan 3 gr de catalizador, se disuelve éste agitando la mezcla total, que se calienta a una temperatura inicial de 60°C elevándose gradualmente hasta alcanzar los 80°C al final del proceso.

Se inicia la reacción con una velocidad de 160 r.p.m. para terminar con 180 r.p.m. En estas condiciones la polimerización es completa al cabo de 5 horas, se lavan las perlas con agua por decantación, se filtran y se secan en estufa a 40°C. Se obtiene un producto transparente, homogéneo, de aspecto cristalino, insoluble e infusible, cuyo diámetro medio oscila entre 0,8-1 mm, inalterable frente a disolventes polares, aumenta de volumen un 60% al adsorber ácido sulfúrico o SO_2 , recuperando su volumen normal al lavarlo con solución alcalina fuerte.

Ejemplo 4

Se prepara una solución de 21 de de polimetacrilato sódico o amónico de pH = 7,7 en 279 c.c. de agua y se introducen en un reactor de 2 litros provisto de un agitador de ancla (con dos paletas perpendiculares al ancla). Se añade una mezcla de monómero formada de 6 a 10 partes de DVB, com-



302492

- pletando, en cada caso, hasta 100 partes con MVP. Se disuelve en la mezcla de monómeros un 1% de peróxido de benzoílo, se calienta a 60-65°C con agitación de 190 r.p.m. Después de 1 hora se eleva la temperatura a 75-80°C manteniendo esta temperatura durante 5 horas, con lo que la polimerización es total. Se lavan las perlas por decantación, se filtran y se secan a estufa a 40°C.

El producto obtenido es de aspecto cristalino, homogéneo, transparente, insoluble e infusible que se hincha prácticamente en un 30-40% de su volumen al tratarlo con sulfúrico o anhídrido sulfuroso; el diámetro medio oscila sobre 0,5-0,8 mm.

Ejemplo 5

- Se preparó un medio de suspensión con alcohol polivinílico, añadiendo éste sobre agua, en una proporción de 0,5 al 2% sobre el volumen utilizado de aquella. El alcohol empleado tiene un tiempo de caída de cápsula Ford a 19°C de 1 min. 25 seg y un pH de 7,3. Se preparan 900 c.c. de agente y se introduce en un reactor de 2 litros, provisto de agitador de ancla con paletas perpendiculares a las mismas; se añade una mezcla de monómero formada por 12 c.c. de DVB o de divinilacetileno y 288 c.c. de 4 VP y/o 2-M-5-VP, en la que se disuelve 3 gr de peróxido de benzoílo, se inicia la reacción a 60°C, elevando la temperatura suavemente hasta 75-80°C, manteniendo esta temperatura durante 4 horas, al cabo de este tiempo la reacción es total. Se lavan las perlas por decantación, se filtran y se secan a estufa a 40°C. Las perlas obtenidas son transparentes, homogéneas, insolubles e infusibles y experimentan un incremento de volumen de 50-100% de su tamaño normal al adsorber SO_4H_2 o SO_2 recuperando su vo-



lumen normal al lavar con NH_4OH .

3.2492

220. Ejemplo 6

Se prepara una dispersión acuosa de bentonita tomando 600 c.c. de agua, 150 c.c. de solución saturada de sal y 30 gr de bentonita o fosfato tricálcico. Se introduce en un reactor de dos litros.

225. Se añaden a continuación 300 c.c. de VP y 12 c.c. de DVB, disolviendo previamente en la mezcla de monómero 3 gr de peróxido de benzoílo.

Se borbotea N_2 y se mantiene la atmósfera inerte durante el ensayo. Se agita con agitador de ancla a una velocidad de 160 r.p.m.

Se calienta a 60-65°C, durante una hora, elevando la temperatura a 78-80°C, después de este período inicial. Al cabo de 5 horas la polimerización es completa, se lavan las perlas por decantación, se filtran y se secan a 40°C. El tamaño medio oscila entre 1 y 1,5 mm de diámetro. El producto obtenido es homogéneo, transparente, ligeramente amarillento, insoluble e infusible. Se hincha poco frente a la acción de disolventes polares. Al adsorber ácido sulfúrico o anhídrido sulfuroso experimentan un incremento de volumen de 50-100% del volumen original, recuperando éste al lavar con solución alcalina fuerte.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento y la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las especificaciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por veinte años en España las siguientes

REIVINDICACIONES



302492

250. 1.- Procedimiento para la obtención de un polímero adsorbente de SO_2 que promueve su oxidación, caracterizado porque se mezclan de 1 a 10 partes de un monómero polifuncional con 100 partes de un monómero básico de tipo piridínico, en presencia de un catalizador, calentando la mezcla a una
255. temperatura comprendida entre 60-80°C en atmósfera de nitrógeno hasta alcanzarse la copolimerización total, pudiendo realizarse la polimerización en suspensión, en bloque y en bloque sobre soporte.
260. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto polifuncional que se emplea para copolimerizar con el monómero básico es del tipo del divinilbenceno, vinilacetileno, divinil-acetileno y alfa-metilvinil acetileno.
265. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el monómero básico que se polimeriza es del tipo de las vinilpiridinas tal como la 2-metil-5-vinilpiridina, la 2-vinilpiridina, la 4-vinilpiridina y las vinilquinoleínas.
270. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización en perla se realiza empleando como medio de suspensión, polimetacrilatos de tipo sódico o amónico en proporciones de 7 a 12 partes por 100 de agua y 30 de mezcla de comonómeros.
275. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización en perla se realiza empleando como medio de suspensión alcohol polivinílico en proporciones de 0,5 a 2,5 partes por 100 de agua y 30 de mezcla de monómeros.



280. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización en perla se realiza empleando como medio de suspensión una dispersión acuosa de bentonita, fosfato tricálcico, carbonato magnésico, o talco, en una proporción que oscila de 1 a 6 partes por 100 de agua y 30 de mezcla de monómeros.
285. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 6 caracterizado porque se mantiene en la dispersión acuosa de agentes de suspensión una concentración iónica elevada, mediante adición de 20 a 40 partes de una solución saturada de cloruro sódico, por 100 de suspensión.
290. 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 4, 5, 6 y 7, caracterizado porque el pH de la suspensión oscila entre 7,2 y 8,5 de preferencia entre 7,5-7,8.
295. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 4, 5, 6 y 7, caracterizado porque la agitación debe aumentarse gradualmente a medida que aumenta el grado de polimerización.
300. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla a polimerizar se calienta a baño de maría hasta una conversión monómero a polímero del 40%, se vierte en molde y se continua la polimerización a 70°C hasta conversión total, finalmente el producto sólido se muele y se clasifica granulométricamente.
305. 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 9, caracterizado porque el copolímero del 40% de conversión se vierte sobre un soporte de malla metálico o tejido de vidrio con tratamiento Volan o Garan y una vez impregnado se continua la copolimerización hasta conversión total a 70°C.

302492

42.- Procedimiento para la obtención de un polí-
mero adsorbente de SO₂ que promueve su oxidación.

Tal y como se reivindica y como queda sustancialmen-
310. te descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de doce páginas mecanografiadas
por una sola cara.

Madrid, 28 JUL 1964



LACRUZ
P.P.
[Handwritten signature]