



400974
 PATENTE DE INVENCION

Int. Cl.:	C08J

400974

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	
SubCLASE	

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"METODO PARA IMPEDIR LA POLIMERIZACION DE COMPUESTOS DIENOS
 CONJUGADOS"

Solicitante: SNAM PROGETTI S.p.A.,
 entidad italiana, establecida en
 MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.

Prioridad: Solicitud de Patente N° 21250 A/71,
 depositada en Italia en
 3 de Marzo de 1971.



40097A

La presente invención se refiere a un método para impedir la polimerización de sistemas insaturados fácilmente polimerizables.

Más particularmente la invención consiste en añadir
5 pequeñas cantidades de inhibidores al disolvente empleado en la destilación extractiva de compuestos dienos conjugados de corrientes que los contengan, con el fin de impedir la polimerización de los mismos.

Es ya sabido que se utilizan técnicas especiales, entre
10 las que cabe destacar la destilación extractiva, en los procesos de recuperación de los compuestos dienos conjugados de las mezclas que los contengan.

Sin embargo, durante estos procesos, el disolvente que contiene el compuesto dieno conjugado debe someterse nece-
15 sariamente a altas temperaturas que originan la polimerización del compuesto dieno en las instalaciones de destilación empleadas para el aislamiento y la purificación del mismo.

El hecho arriba mencionado da lugar a obstrucciones en las columnas y a la formación de espumas y depósitos
20 que reducen la marcha continua del proceso y prácticamente lo interrumpen después de un cierto tiempo.

La naturaleza y el proceso de formación de los polí-
meros mencionados no son hasta ahora bien conocidos: por ejemplo se cree que se forman tres tipos de polímeros cuando
25 el compuesto dieno es butadieno:

- a) Un compuesto dímero líquido, constituido esencialmente por 4-vinil-ciclohexano, que ya no es polimerizado en



40097A

cantidad apreciable y cuya formación depende únicamente de la temperatura y de la concentración del monómero; parece ser que no existe inhibidor alguno para impedir la formación del compuesto dímero del butadieno;

5 b) Un polímero gomoso que tiene una cadena lineal, de gran peso molecular, la proporción de formación del cual depende directamente de la raíz cuadrada de la concentración de los peróxidos y del oxígeno activo;

10 c) Un polímero sólido, insoluble e infusible (a modo de rosetas de maíz) que puede iniciarse por varios factores tales como oxígeno activo, hierro oxidado en presencia de agua y aire, y similares.

Entre los polímeros mencionados, los más perjudiciales en el proceso de separación basado en la destilación extrac-
15 tiva son los polímeros sólidos por los motivos arriba mencionados y por las características muy explosivas que presentan los polímeros que contengan poliperóxidos.

La formación de estos polímeros puede evitarse a temperatura de ambiente añadiendo inhibidores de la polimerización
20 tales como hidroquinona, 4-t-butilcatechol, β -naftilamina, azul de metileno, nitrilo sódico, etc.

Sin embargo, los inhibidores mencionados de la polimerización no producen resultados satisfactorios en la prevención de la polimerización de compuestos dienos conjugados
25 cuando estos compuestos dienos se tratan a altas temperaturas durante largo tiempo.

La presente invención tiene por finalidad proporcionar



40097A

un método para estabilizar sistemas conjugados, que se basa en la utilización de inhibidores de grande y prolongada eficacia en la prevención de la formación de polímeros sólidos tanto en la fase líquida como en la fase gaseosa; los inhibidores utilizados son de reducido coste, de alta estabilidad térmica, y resultan eficaces incluso en reducidas concentraciones.

Particularmente, la presente invención se refiere a un método para reducir la polimerización de compuestos dienos conjugados en solución; según el método objeto de la invención, se añaden a la solución, como inhibidores de la polimerización, derivados halógenos de las quinonas seleccionadas de entre: 2,5 dicloro-p-benzoquinona; 2,6 dicloro-p-benzoquinona; 2,3 dicloro-5,6-diciano-p-benzoquinona; 2, 3, 5, 6 tetracloro-p-benzoquinona (cloroanilo); 2, 3, 5, 6 tetrabromo-p-benzoquinona (bromoanilo); 2, 3, 5, 6 tetrayodo-p-benzoquinona (yodoanilo) y similares; mezclas de los mismos o bien mezclas de los mismos con inhibidores conocidos tales como, por ejemplo, nitroderivados aromáticos, mercaptobenzotiazol, p-quinona-dioxima, p-t-butylcatechol, furfurool, benzaldehido, etc.

Los inhibidores empleados de acuerdo con el método de la invención son térmicamente estables a altas temperaturas, además de poseer la ventaja de poder ser utilizados en cantidades reducidas y de presentar una mayor eficacia que los inhibidores conocidos.

La invención puede aplicarse particularmente a solu-

400974



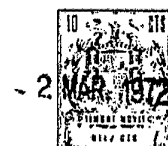
ciones de butadieno y de isopreno en disolventes utilizados corrientemente en los procesos de separación de compuestos dienos conjugados de mezclas que los contengan, basados en la destilación extractiva; los disolventes más corrientes son: sulfolana, furfurol, acetona, acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metil-pirrolidona, β -metoxipropionitrilo, anilina, morfolina, formilmorfolina, 4-metilmorfolina, acetona-morfolina, o mezclas de los mismos o mezclas de los mismos con agua.

10 La cantidad de inhibidor empleado puede ser muy pequeña, llegando incluso a pocas ppm con respecto al disolvente; ello depende del tipo del disolvente, de la cantidad de agua presente y de las condiciones de trabajo.

En general, resultados satisfactorios pueden obtenerse con el empleo de cantidades que varían entre 50 y 200 ppm, aunque el empleo de cantidades diferentes no presenta efectos perjudiciales.

20 Con objeto de hacer destacar las ventajas que se pueden obtener mediante el empleo de los inhibidores según la presente invención, se han efectuado algunos experimentos empleando butadieno e isopreno, con diferentes tiempos de duración, diferentes temperaturas y diferentes cantidades de agua, tanto en autoclaves de acero como en columnas de destilación.

25 Al mismo tiempo se han efectuado ensayos similares empleando p-t-butilcatechol, que es el inhibidor más comúnmente empleado en la destilación extractiva de compuestos



400974

dienos; y también se han efectuado experimentos sin inhibidor alguno.

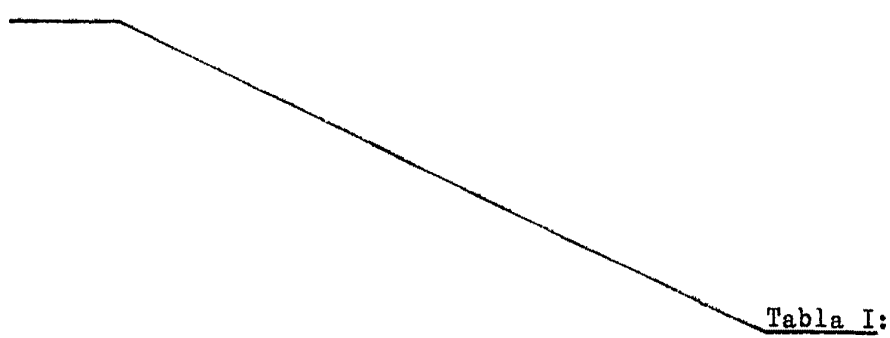
Dichos experimentos han puesto de relieve la considerable eficacia y superioridad de las quinonas halógenas con respecto a los inhibidores más comúnmente empleados. Otras características del uso de halógenoquinonas como inhibidores de la polimerización resultarán de los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

En la tabla I se indican los resultados de los experimentos de polimerización efectuados en autoclaves de acero inoxidable utilizando soluciones constituidas por 1,1 % en peso de butadieno en formilmorfolina con un 10 % de agua, a 150°C y con una duración del tiempo de contacto de 24 horas.

Se efectuaron experimentos paralelos con el fin de comparar los resultados obtenidos mediante inhibidores según la invención con los resultados obtenidos mediante empleo de inhibidores conocidos o sin inhibidor alguno.

Los experimentos se llevaron a cabo utilizando 200 ppm de los siguientes compuestos: bromoanilo, cloroanilo, 2-5 dicloro-p-benzoquinona, 2-6 dicloro-p-benzoquinona, y t-butilcatechol, y trabajando bajo las mismas condiciones:



400974



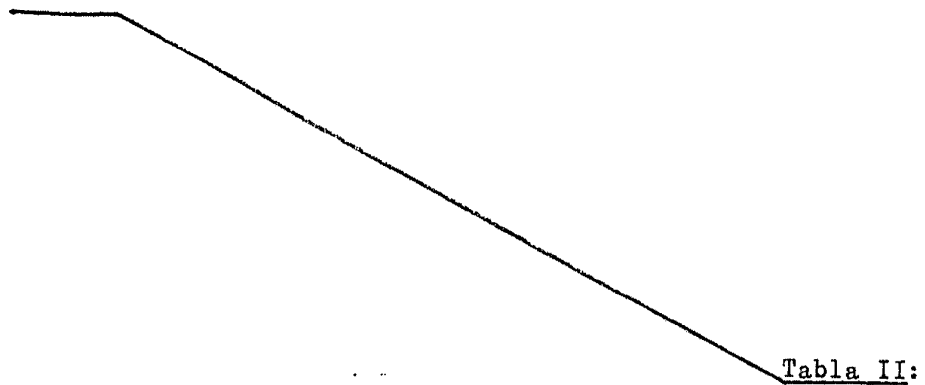
Tabla I

	Temperatura °C	Tiempo de contacto	Inhibidor	Polímero sólido obtenido (% en peso con respecto al butadieno)
5	150	24 horas	200 ppm 2,5 dicloro- -p-benzoquinona	ausente
	150	24 horas	200 ppm 2,6 dicloro- -p-benzoquinona	ausente
	150	24 horas	200 ppm cloroanilo	ausente
	150	24 horas	200 ppm bromoanilo	ausente
10	150	24 horas	200 ppm t-butilcatechol	2
	150	24 horas	ninguno	5 a 9

Ejemplo 2

Los experimentos de polimerización se efectuaron en autoclaves de acero inoxidable a 120°C con varias duraciones de los tiempos de contacto, con varios porcentajes de cloroanilo y con 200 ppm de dicloro-diciano-quinona o antraquinona: se emplearon soluciones constituidas por 2,7 % en peso de isopreno en formilmorfolina con un 5 % en peso de agua.

20 Los resultados se indican en la tabla II.



400974

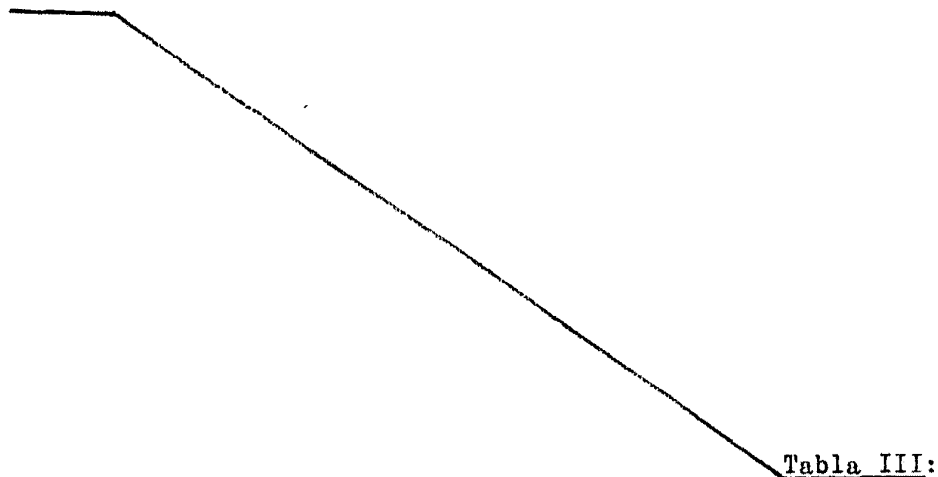
Tabla II

	Temperatura OC	Tiempo de contacto	Inhibidor	Polímero sólido obtenido (% en peso con respecto al isopreno)
5	120	48 horas	ninguno	2,3 a 5,3
	120	48 horas	50 ppm cloroanilo	0,04
	120	48 horas	100 ppm cloroanilo	0,4 - 0,6
	120	48 horas	200 ppm cloroanilo	0,04 - 0,2
	120	48 horas	200 ppm antraquinona	1
10	120	96-100 horas	ninguno	3,6 - 3,8
	120	96-100 horas	200 ppm cloroanilo	0,5 a 0,7
	120	96 horas	200 ppm dicloro- dicianoquinona	0,04

Ejemplo 3

15 Algunos experimentos se efectuaron a 150°C, durante 24 horas, empleando 1,1 a 1,2 % en peso de butadieno o 1,5 a 1,8 % en peso de isopreno en formilmorfolina con un 5 % en peso de agua y conteniendo 0,5 a 20 % de morfolina.

Los resultados obtenidos se indican en la tabla III.





400974

Tabla III

Temp. °C	Tiempo de contacto	Hidrocarburo	% en peso de morfolina	Inhibidor	Polímero sólido obtenido (% en peso con respecto al hidrocarburo)
150	24 horas	isopreno	0,5	ninguno	4,7
150	24 horas	isopreno	0,5	200 ppm t-butilcatechol	4,5
150	24 horas	isopreno	0,5	200 ppm cloroanilo	0,1
150	24 horas	butadieno	20	ninguno	8,7
150	24 horas	isopreno	20	ninguno	6,3
150	24 horas	butadieno	20	200 ppm t-butilcatechol	5,4
150	24 horas	isopreno	20	200 ppm t-butilcatechol	6,6
150	24 horas	butadieno	20	200 ppm cloroanilo	0,9
150	24 horas	isopreno	20	200 ppm cloroanilo	1,0

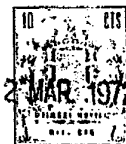
Ejemplo 4

Con empleo de 1,2 % en peso de butadieno se efectuaron algunos experimentos en N-N dimetilformamida (DMF) con un 15 5 % en peso de agua y otros experimentos en N-metilpirrolidona (NMP) con un 5 % en peso de agua, a 150°C durante 24 horas, con inhibidor o sin inhibidor alguno.

Los resultados se indican en la tabla IV.

Tabla IV:

40007A

Tabla IV

Temp. °C	Tiempo de contacto	Disolvente con- teniendo 5 % en peso de H ₂ O	Inhibidor	Polímero sólido obtenido (% en peso con respecto al butadieno)
150	24 horas	DMF	ninguno	0,5
150	24 horas	NMP	ninguno	0,3
150	24 horas	DMF	200 ppm t-butilcatechol	0,3
150	24 horas	NMP	200 ppm t-butilcatechol	0,2
150	24 horas	DMF	200 ppm cloroanilo	ausente
150	24 horas	NMP	200 ppm cloroanilo	ausente

Ejemplo 5

10 Paralelamente a los experimentos efectuados en autoclave se realizaron otros experimentos con empleo de aparatos simuladores de las condiciones probables en el fondo de una columna de destilación extractiva.

La zona del fondo de la columna es crítica para la
15 formación del polímero debido a la temperatura relativamente alta de la misma.

El aparato ilustrado en la Fig. 1 está constituido por una porción de una columna de destilación extractiva que comprende sólo dos platos; el fondo está dotado de dos
20 resistencias 1 que calientan el líquido, en el que están sumergidas, mientras que la parte superior 9 está dotada de un condensador de agua.

La solución hirviente se extrajo del calentador 1 de resistencias eléctricas, mantenido a una temperatura de
25 115-140°C, de forma continua, a través de 2, filtrándola

400074



a través de un filtro 3 de mallas de acero inoxidable.

La solución se condujo a través de un conducto 4 a un refrigerador de agua 5 donde fue enfriada. El agua se suministró al refrigerador de agua a través de los conductos 6 y 7 y al condensador 9 de la parte superior de la columna a través de los conductos 6 y 8.

El agua salió del condensador 9 y del refrigerador 5 a través de los conductos 10 y 11, respectivamente, y se condujo a un colector 12.

10 Desde el refrigerador de agua 5 la solución pasó por el conducto 13 al precalentador 14 de alimentación, mantenido a una temperatura apropiada, mediante un baño 15 regulado termostáticamente.

Desde el precalentador 14 la solución fue conducida a 15 la columna y alimentada por encima del primer plato mediante el conducto 18, después de haber atravesado, mediante el conducto 16, el termostato 17 mantenido a una temperatura de aproximadamente 50°C.

Los puntos de extracción de las muestras de líquido y 20 de vapor se indican con 19 y 20, respectivamente.

Con objeto de hacer destacar la cantidad de polimerización y acelerar los experimentos, se efectuaron éstos bajo una ligera presión (1,8 atmósferas) con objeto de alcanzar la temperatura deseada en el fondo de la columna.

25 Se empleó un isopreno de "grado de polimerización" y, como disolvente se empleó formilmorfolina con un 5 % en peso de agua.

400974



La concentración de isopreno se mantuvo a aproximadamente 3 % en peso.

Los inhibidores que se emplearon en los experimentos eran t-butilcatechol (T.B.C.), nitrometano, p-nitrosodimetil-
5 anilina (PNDA), hidroquinona y cloroanilo. Al emplearse T.B.C. se pudo apreciar siempre la polimerización. PNDA y nitrometano no proporcionaron resultados satisfactorios. La zona interesante para la formación del polímero era esencialmente la zona de separación de líquido-vapor y el conducto de bajada
10 del último plato.

A veces pudo observarse en las resistencias una ligera neblina de polímero.

Unicamente el cloroanilo proporcionó resultados satisfactorios, muy superiores a los resultados obtenidos mediante
15 los demás inhibidores comprobados: este hecho confirmó el que ya se había apreciado en el autoclave.

Los resultados de los experimentos se indican en la tabla V.

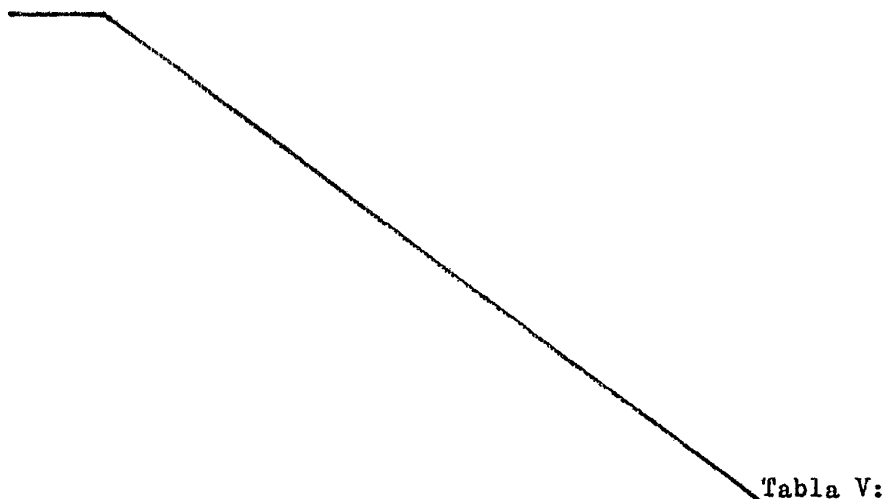




Tabla V

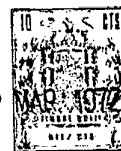
Experi- mento Nº	Inhibidor	Duración del experimento (horas)	Presión (atm)	Temperatura del calenta- dor °C	Presencia de polí- mero	
1	TBC	30	55	1,8	125 a 134	si
2	TBC	200	55	1,8	123 a 128	si
3	TBC	200	50	1,8	133 a 145	si
4	TBC	50	50	1,8	133 a 150	si
5	TBC	250	53	1,8	125 a 135	si
6	PNDA	100	35	1,8 a 2,15	126 a 137	si
7	NITROMETANO 1000	52	52	1,8 a 2,15	115 a 135	si
8	HYDROQUINONA 200	50	50	1,8	115 a 123	si
9	CLOROANILO 250	52	52	1,7 a 1,9	117 a 128	indicios

Se supone que la acción del inhibidor debe atribuirse a la adición de halógenoquinonas a las soluciones de compuestos dienos durante la destilación extractiva, pero esta acción podría ser causada también por productos intermedios que se formen durante el propio proceso y en los que participe la halógenoquinona. Sin penetrar en el mecanismo de la reacción, se hace constar que la presente invención se refiere también a los productos intermedios eventualmente formados, así como a su utilización como inhibidores de la polimerización.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle.

400974



También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la solicitud de Patente Nº 21250 A/71, depositada en Italia en 3 de Marzo de 1971, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Método para impedir la polimerización de compuestos dienos conjugados, en solución, a temperaturas que varían entre 115 y 160°C, caracterizado porque al disolvente empleado en los procesos de recuperación de los compuestos dienos conjugados de las corrientes que los contengan, se añaden, como inhibidores de la polimerización, derivados halógenos de quinona en cantidades que varían entre 50 y 200 ppm.

2ª.- Método para impedir la polimerización de compuestos dienos conjugados según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el disolvente empleado se selecciona de entre sulfolana, furfurool, acetona, acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metil-pirrolidona, β -metoxipropionitrilo, anilina, morfolina, formilmorfolina, 4-metilmorfolina, acetona-morfolina, mezclas de las mismas o mezclas de las mismas con agua.

3ª.- Método para impedir la polimerización de compuestos dienos conjugados según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el disolvente empleado es una mezcla seleccionada preferentemente de entre formilmorfolina-agua, 4-metilmorfolina-agua, N-metilpirrolidona-agua, en la que la can-

400974



tividad de agua varía entre 3 y 15 % en peso.

4^a.- Método para impedir la polimerización de compuestos dienos conjugados según las reivindicaciones precedentes, en solución a altas temperaturas, caracterizado porque la halógenoquinona puede seleccionarse de entre cloroanilo, bromoanilo, yodoanilo, 2-5 diclorobenzoquinona, 2-6- diclorobenzoquinona, diclorodicianoquinona, o mezclas de los mismos, o mezclas de los mismos con inhibidores conocidos.

5
10 5^a.- Método para impedir la polimerización de compuestos dienos conjugados según la reivindicación precedente, caracterizado porque la halógenoquinona empleada es cloroanilo.

6^a.- Método para impedir la polimerización de compuestos dienos conjugados según la reivindicación 4^a, caracterizado porque la halógenoquinona en bromoanilo.

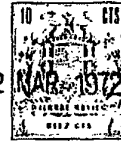
15 7^a.- Método para impedir la polimerización de compuestos dienos conjugados según la reivindicación 4^a, caracterizado porque la halógenoquinona empleada es 2-5-dicloro-p-benzoquinona.

20 8^a.- Método para impedir la polimerización de compuestos dienos conjugados según la reivindicación 4^a, caracterizado porque la halógenoquinona empleada es 2,6-dicloro-p-benzoquinona.

25 9^a.- Método para impedir la polimerización de compuestos dienos conjugados según la reivindicación 4^a, caracterizado porque la halógenoquinona empleada es 2,3-dicloro-5,6-diciano-p-benzoquinona.

10^a.- Método para impedir la polimerización de compuestos





400974

dienos conjugados según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto dieno conjugado es butadieno.

11ª.- Método para impedir la polimerización de compuestos dienos conjugados según las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque el compuesto dieno conjugado es isopreno.

12ª.- Método para impedir la polimerización de compuestos dienos conjugados según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el proceso de recuperación de los compuestos dienos conjugados es la destilación extractiva.

13ª.- METODO PARA IMPEDIR LA POLIMERIZACION DE COMPUESTOS DIENOS CONJUGADOS, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de dieciseis hojas mecanografiadas por una sola cara y de una lámina de dibujos.

BARCELONA, 2 de Marzo de 1972.

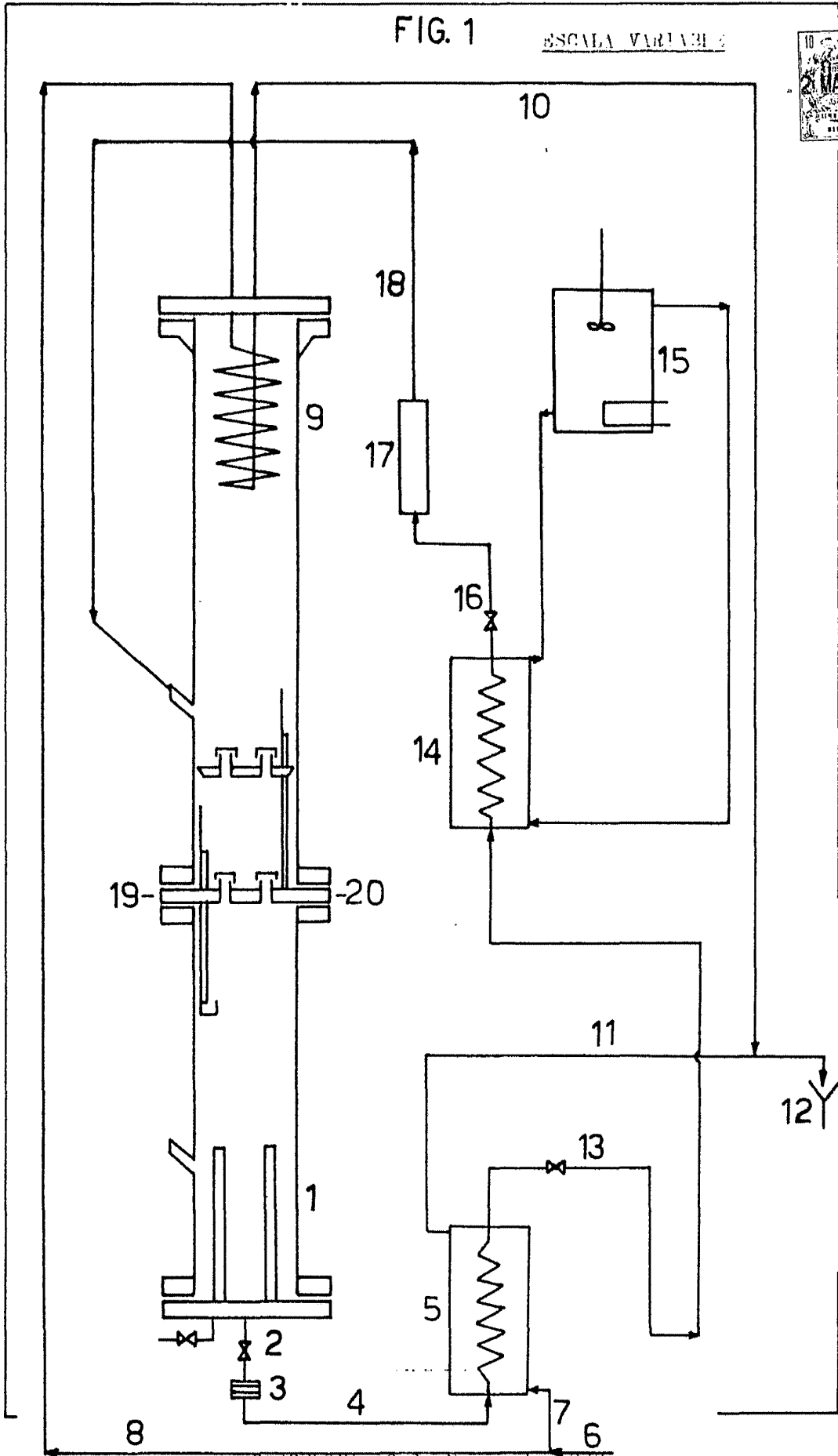
SNAM PROGETTI S.p.A.
P.P.

J. GOMEZ-ARBELOA (MODEI)
[Signature]



FIG. 1

ESCALA VARIABLE



BARCELONA, 2 de Marzo de 1972
 SNAM PROGETTI S.p.A.
 P.F.

J. BENEZ ACQUA MODEL