

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO	10 A1
21	425.761	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	27 Abril 1974	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 23 22 405-7	4 Mayo 1973	República Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	G 23 F	
64 TITULO DE LA INVENCION		
*PROCEDIMIENTO Y REACTOR PARA IMPEDIR DEPOSITOS*		
18 SET. 1976		
71 SOLICITANTE (S)		
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
6230 Frankfurt/Main 60 - REPUBLICA FEDERAL ALEMANA		
72 INVENTOR (ES)		
1) Dr. Walter Fester      2) Dr. Ernst August Albers		
73 TITULAR (ES)		
La misma solicitante		
74 REPRESENTANTE		
D. PABLO AGUDO OBREGON		

POOR  
QUALITY

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt/Main (República Federal Alemana) por: "PROCEDIMIENTO Y REACTOR PARA IMPEDIR DEPOSITOS".

-----

Memoria descriptiva

En muchas reacciones químicas en medios acuosos que proporcionan productos insolubles en el medio de la reacción, se originan frecuentemente depósitos del producto de la reacción sobre las superficies de las paredes del reactor. Esta formación de depósitos puede originar muy diversas perturbaciones en el curso de la reacción y en la calidad del

10 producto obtenido. Las perturbaciones en el curso de la reacción consisten, por ejemplo, en que al cabo de un determinado tiempo de la reacción, ya únicamente es posible una mala evacuación del calor de la reacción, en que varía el volumen de reacción del reactor empleado y, especialmente, en que en un método de trabajo continuo se puede producir una impurificación del producto obtenido, por ejemplo, como consecuencia de exfoliarse los depósitos.

15           Han sido comprendidos ya muchos ensayos para impedir esta formación de depósitos. Así, por ejemplo, se recubrían por este motivo las paredes del reactor con politetrafluoretileno, o se sometían a un electro-pulimento. Un inconveniente de estos procedimientos estriba en la casi siempre falta  
20 de resistencia del recubrimiento de las superficies frente a esfuerzos mecánicos, y los gastos inherentes a tales recubrimientos o pulimentos, tanto más, cuanto que estos dispositivos protectores tienen casi siempre que ser renovados frecuentemente.

25           Este conjunto de problemas de la formación de depósitos aparece especialmente en las polymerizaciones en emulsión y en suspensión de precipitación de monómeros en medios acuosos. Estas polymerizaciones se llevan a cabo frecuentemente en calderas a prueba de ácidos o en calderas soldadas.  
30 A este particular se forma con gran rapidez un depósito del polímero sobre las paredes de la caldera, que origina portuq

baciones en la polimerización por una mala evacuación del calor, o irregularidades en el producto. Las polimerizaciones llevadas a cabo de manera continua tienden frecuentemente  
35 que ser interrumpidas, para hacer posible la eliminación de los depósitos producidos sobre las paredes.

Han sido descritos ya procedimientos que permiten impedir la formación de depósitos en polimerizaciones. Así, por ejemplo, es conocido el llevar a cabo polimerizaciones  
40 de acrilonitrilo en recipientes que se diluyen lentamente generando hidrógeno. (U.S. Thomas y H.C. Hollisont, Petroleum Refiner, 1961, páginas 214-216). En la solicitud de patente alemana publicada no 1.720.302 se describe un procedimiento, en el que las polimerizaciones se llevan a cabo en un recipien  
45 te metálico de hierro, en presencia de al menos un electrodo de un metal inerte. Este electrodo está sumergido en el medio de la polimerización, y está unido eléctricamente con la masa del recipiente de la polimerización tan solo a través de un conductor situado fuera de dicho medio. El electrodo consiste  
50 en un metal, cuyo potencial en el medio de la polimerización debe ser positivo con respecto al metal del recipiente de la polimerización; actúa por consiguiente como ánodo soluble. En la disposición elegida, el ánodo empleado se disuelve al cabo del tiempo, y sobre las paredes de la caldera se libera hidró  
55 geno. En las proximidades de los ánodos empleados se evita un depósito del polímero sobre las paredes.

El inconveniente de los procedimientos descritos  
estriba en que se produce un consumo constante del material  
de la caldera y respectivamente del electrodo, por lo que es  
60 inevitable que el polímero se impurifique con los correspon-  
dientes iones metálicos. Otro inconveniente consiste en que,  
al emplear compuestos especiales, tal como, por ejemplo,  
cloruro de vinilideno, estos metales inoxidables, tales como,  
por ejemplo, cinc o aluminio, no pueden ser utilizados por  
65 motivos de seguridad.

Por el procedimiento conforme al invento es ahora  
ya posible evitar los inconvenientes expuestos más arriba,  
llevándose a cabo para ello una generación electrolítica de  
hidrógeno sobre las superficies que han de ser protegidas.  
70 Como material anódico hay que elegir un material conductor  
eléctrico que, en las condiciones de cada caso de la reacción  
y la electrólisis, no se disuelva en el medio de la reacción.  
Materiales anódicos apropiados son, por ejemplo, grafito o  
platino. La pared metálica del reactor, conectada como cátodo  
y que, por ejemplo, puede consistir en acero inoxidable, y el  
75 ánodo insoluble se unen a este particular con un dispositivo  
exterior alimentador de corriente apropiado para la generación  
electrolítica de hidrógeno. El procedimiento conforme al in-  
vento ofrece ventajas especiales en la polimerización conti-  
nua de precipitación en suspensión en un medio ácido, en pre-  
80 sencia de catalizadores del tipo Redox. A este particular se

95 pueda proceder de modo que el ánodo se encuentre, por ejemplo, en la conducción de desulfuración para las soluciones de sales pesadas, tales como catalizador, activador o tampón, de modo que no entre en contacto con la suspensión del polímero propiamente dicho. Mediante esta disposición es posible evitar que el ánodo se recubre con material polímero. En esta disposición del ánodo hay que cuidar de que exista una conductibilidad suficientemente alta de la solución en la conducción de desulfuración al medio de la reacción. Otra clase de realización del dispositivo conforme al invento consiste en disponer al menos un ánodo directamente en el medio de la reacción. Tal ánodo puede estar previsto de los dispositivos de limpieza correspondientes, tales como, por ejemplo, cepillos de trabajo automático o un baño, tales como son conocidas ya por otros tipos de electrodos. El número de ánodos a emplear depende del problema específico. La disposición y el número de los electrodos deben ser elegidos de modo que se consiga una densidad de corriente suficiente en todas las superficies que han de ser protegidas contra recubrimiento.

100 Las tensiones y corrientes precisas para la electrolisis pueden oscilar considerablemente en dependencia de la forma y tamaño del reactor, así como de la disposición de los electrodos en el reactor. Dependen también de la densidad de corriente  $i$ , ligada a ello, de la intensidad de generación de hidrógeno precisa en cada caso para la formación de depósitos.

tos. También la clase de los materiales empleados y la estructura superficial de las superficies a proteger, así como las propiedades de los productos de la reacción y las sales conductoras agregadas, influyen en estos valores. No es posible, por consiguiente, indicar genes generales de las tensiones y corrientes necesarias, pero los ajustes ópticos pueden determinarse mediante sencillos ensayos previos. Un límite inferior de la tensión precisa conforme al invento viene dado por las sobretensiones que tienen que ser sobrepasadas para la generación electrolítica de hidrógeno sobre el material superficial elegido y en las condiciones de reacción de cada caso.

En la elección de las condiciones de la electrólisis hay que cuidar de evitar indeseables reacciones electroquímicas secundarias de los materiales de partida empleados, así como de los productos de la reacción obtenidos. En el caso de que los productos participantes en la reacción sean susceptibles a reacciones electroquímicas, se puede reducir la formación de subproductos, por ejemplo, eligiendo para ello una densidad de corriente menor, que justamente sea todavía suficiente para la generación electrolítica de hidrógeno conforme al invento. Otras vías posibles para evitar variaciones electroquímicas de los materiales de partida y de los productos de la reacción son, por ejemplo, variar las relaciones de concentraciones o las condiciones de la reacción, así como adiciones

de catalizadores o respectivamente inhibidores.

Así, por ejemplo, es conocido ya desde hace mucho tiempo que el acrilonitrilo puede ser hidrogenado en células  
135 electrolíticas por la corriente eléctrica, dimerizado en forma de hidrogenato y/o polimerizado pero formar compuestos de bajo peso molecular (U. Kern y H. Quast, Makromolekulare Chemie 10, (1953), páginas 202-220; patente alemana nº 1.269.549).

Ahora bien, estas indeseables reacciones secundarias  
140 en la obtención de polimerizados de acrilonitrilo formadores de fibras pueden ser suprimidas totalmente, por ejemplo, empleando cantidades mayores de agua en la mezcla de la reacción (por ejemplo, más de 50 %, con preferencia más de 70 %), aplicando densidades de corriente de, por ejemplo, menos de 1 mA/cm<sup>2</sup>,  
145 mediante la presencia de oxígeno molecular y/o la presencia de un sistema de catalizador Redox en un medio ácido. Así, por ejemplo, se ha descubierto que en la generación electrolítica de hidrógeno en las paredes interiores de una cámara de reacción, no se observan en el acrilonitrilo ninguna clase de reacciones secundarias, si se aplica una tensión continua de 8 vol-  
150 tios y una corriente de electrólisis de 150 mA (densidad de corriente por término medio aproximadamente 0,3 a 0,4 mA/cm<sup>2</sup>). Tampoco se ha podido observar un depósito de polimerizados sobre la superficie del cátodo, tal como ha sido descrito, por  
155 ejemplo, en la patente alemana nº 1.269.549 (véase el ejemplo 6).

Una generación de oxígeno sobre el ánodo, paralela a la generación de hidrógeno, se puede evitar, si no es deseable, por ejemplo, introduciendo el agente reductor existente en el sistema Redox en la caldera de reacción, a través de un tubo de electrodo. Sobre el ánodo se producirá, en este tubo de alimentación, una oxidación parcial del agente reductor, en lugar del desarrollo de oxígeno. La cantidad del agente reductor puede para ello ser aumentada un poco con relación a la cantidad necesaria en otro caso para las polimerizaciones. Es preciso evitar la generación de oxígeno, por ejemplo, cuando la reacción a llevar a cabo debe ser puesta en práctica bajo exclusión absoluta de oxígeno.

En la polimerización de acrilonitrilo por precipitación en suspensión se ha comprobado, aparte de esto, que es conveniente emplear en la fase de iniciación una densidad aumentada de corriente por unidad superficial de las superficies que deben ser protegidas, puesto que en esta fase existe un mayor peligro de que se formen depósitos. En una caldera de polimerización hecha funcionar, por ejemplo, de manera continua, se puede reducir a continuación a la intensidad de corriente elegida y, con ello, a la cantidad de hidrógeno generada por unidad de tiempo. Al emplearse el procedimiento y los dispositivos conforme al invento, es en muchos casos posible desprender incluso los depósitos correspondientes de las paredes de la caldera, si así se desea, elevando para ello la inten-

sidad de la corriente.

Una ventaja especial la ofrece el procedimiento descrito en la transformación de materiales que, tal como, por ejemplo, el cloruro de vinilo o el cloruro de vinilideno, excluyen por motivos técnicos de seguridad el empleo de metales inoxidables como material para la caldera o respectivamente como material para el ánodo soluble.

A base de la descripción precedente se infiere que un reactor que trabaje conforme al invento contiene al menos un ánodo en contacto con el medio de la reacción e insoluble en él, que tiene que estar aislado de la superficie metálica del reactor, que sirve como cátodo, y que el ánodo y el cátodo tienen que estar unidos con apropiados dispositivos exteriores de alimentación de corriente, que hagan posible una generación electrolítica de hidrógeno en la superficie del reactor.

El invento será explicado con más detalle a base de los ejemplos siguientes. Todos los datos de cantidades se refieren a unidades de peso, siempre que no se indique lo contrario.

#### Ejemplo 1 (construcción)

En una caldera de acero V&A de 3 l de capacidad provista de un agitador y de una tapa dotada de varios enchufes hembra para unión de tubos, se vierten dosificadamente una mezcla de 85 partes de acrilonitrilo, 5 partes de óxido metálico

del ácido acrílico, una solución acuosa de  $K_2S_2O_8$  y una solución acuosa de  $Na_2S_2O_5$ , así como una solución acuosa que contiene sal de Bohr, ácido sulfúrico y, como tampón, acetato sódico. La relación entre monómero y fase acuosa es algo de 1 : 4. La cantidad de  $K_2S_2O_8$ , con relación al monómero, oscila de a 0,4 %, la cantidad de  $Na_2S_2O_5$ , a 1,2 %, y la de la sal de Bohr, a 0,0018 %. Las soluciones acuosas se mezclan poco antes de penetrar en la caldera de polimerización. Las cantidades totales se dosifican en partes tales que, en una disminución continua de la suspensión de polímero formada, resulte un tiempo de permanencia en la caldera de 2 horas. El valor pH de la suspensión se ajusta a 3. Se consigue así un polimerizado con un valor K según Fikentscher (definición: véase Zellulosechemie nº 3, 1932, páginas 58 - 64 ) de 85. Al cabo de un tiempo de funcionamiento de 8 horas las paredes de la caldera se han recubierto con un depósito sólido de polímero de aproximadamente 1 a 2 mm de grueso, que cuantitativamente puede ser eliminado tan solo hirviendo durante 2 a 3 horas con dimetilformamida.

### Ejemplo 2 (operación)

La polimerización se lleva a cabo conforme al ejemplo 1. En la caldera de la polimerización se introdujo, de manera aislada, una barra de cinc de 3 mm de diámetro y 150 mm de largo. Esta barra se unió fuere del reactor de manera eléctrica con las paredes de la caldera. La polimerización se pro-

235      longó asimismo durante 8 horas. Prácticamente no se formó ni  
    gún depósito sobre las paredes. Al cabo de este tiempo relati-  
    vamente corto de polimerización, la barra de cinc se había di-  
    suelta en cambio en aproximadamente 20 %, y el polímero obte-  
    nido contuvo, después de un lavado intensivo con agua, aproxi-  
    madamente 300 ppm de cinc, con relación a la sustancia seca.

### Ejemplo 3

240      La polimerización se lleva a cabo conforme al ejem-  
    plo 1. En la conducción de desulfuración de las soluciones  
    suspensas, que conduce hasta la suspensión, a saber, hasta apro-  
    ximadamente el centro del reactor utilizado, se inserta un  
    alambre de platino en calidad de ánodo. A este ánodo y a las  
    paredes de la caldera se conecta una tensión de 5 voltios de  
    245      corriente continua. Con ello fluye una corriente de 100 mA.  
    También este ensayo de polimerización se prolongó durante 8  
    horas, tal como ha sido descrito en el ejemplo 1; en las pa-  
    redes de la caldera no se observó depósito alguno.

### Ejemplo 4

250      Se lleva a cabo una polimerización análoga a la del  
    ejemplo 1, si bien se utiliza una caldera de reacción con 60  
    litros de volumen de reacción. Las cantidades agregadas de ma-  
    teria desulfurada se aumentan correspondientemente, para conse-  
    guir asimismo un tiempo medio de permanencia de 2 horas. La  
    255      disposición del electrodo se elige de manera análoga al ejem-  
    plo 3. Para la electrólisis se conecta una tensión de 10 vol-

tico de corriente continua, que origina una intensidad de corriente de aproximadamente 100 mA.

260 Al cabo de un tiempo de polimerización de 5 días, no se comprueba ningún depósito sobre las paredes del reactor.

#### Ejemplo 5

265 Se lleva a cabo una polimerización de manera análoga a la del ejemplo 4, si bien se emplean como monómeros 80 % de acrilonitrilo y 20 % de acoruro de vinilideno. El reactor utilizado se lava con nitrógeno antes de la puesta en marcha. También durante todo el tiempo de la reacción se prevé una atmósfera de nitrógeno para excluir el oxígeno del aire. Eligiendo una temperatura de reacción de 55° C, se establece una presión de, por ejemplo, 1,0 atmósferas manométricas. El electrodos de platino se introduce en el sistema de nuevo a través de la conducción de alimentación desulfurada de las soluciones de catalizador, quedando la punta sumergida aproximadamente 1 cm en la suspensión. En una tensión de 15 voltios de corriente continua, se trabaja a una intensidad de corriente de 200 mA.

270

275 Al cabo de un tiempo de polimerización de 7 días, no se puede observar ningún depósito sobre las paredes de la celda.

#### Ejemplo 6 (comparación)

280 En un reactor de acero V4A con 1000 ml de volumen de reacción, provisto de los correspondientes enchufes hembra para la unión de tubos y un agitador, se vierten de manera continua y desulfurada a la hora: 255 partes de acriloni-

285 trilo, 10 partes de éster metílico del ácido acrílico, 270 partes de una solución acuosa que contiene 1 g de acetato sódico y 70 g de un sulfato de poliestor alquilarílico como aglutante y ajustada con ácido sulfúrico a un valor pH de 3. Así mismo se agregan por separado 270 partes de una solución acuosa que contiene 1,1 g de  $K_2S_2O_8$  y 270 partes de una solución que contiene 4,5 g de  $Na_2S_2O_5$ . La polimerización, realizada de manera continua, se lleva a cabo a una temperatura de 55°C.

290 Al cabo de un tiempo de funcionamiento de 7 horas, se observa ya sobre las paredes de la caldera una dura película de polímero de 1 a 2 mm de grueso, que ya no se puede eliminar totalmente por vía mecánica. La limpieza de la caldera se consigue ya unicamente hirviéndola, por ejemplo, con dicatilsulfamida.

295 Ejemplo 7

Se lleva a cabo una polimerización en suspensión de manera análoga al ejemplo 6, el bien se introduce en la caldera un electrodo de platino como ánodo, y se conectan las paredes de la caldera como cátodo. Sobre las paredes de la caldera se genera hidrógeno por vía electrolítica, conectando para ello una tensión de 6 voltios y una intensidad de corriente de 150 mA. Al cabo de 7 horas de funcionamiento a 55°C, no se observa ninguna formación de depósitos sobre las paredes de la caldera.

300

305 Ejemplo 8 (preparación)

En un reactor como el empleado en los ejemplos 6 y 7 se introduce un electrodo de platino en calidad de ánodo,

310 y las paredes de la celdera se conectan como cátodo. En la caldera se introducen continuamente a la hora 810 partes de agua ajustada con ácido sulfúrico a un valor pH de 3, y 256 partes de acrilonitrilo, así como 14 partes de éter metílico del ácido acrílico. La temperatura se ajusta a 55°C, y a los electrodos se conecta una tensión continua de 8 voltios, fluyendo una corriente de 150 mA. Al cabo de 7 horas de tiempo de reacción no se puede comprobar ninguna clase de polimerización. 315 La solución de la reacción descargada se absolutamente clara; mediante la adición de etanol o de agua en un exceso de cuatro veces, no se puede provocar la precipitación de polímeros de bajo peso molecular.

320 Este Patente de invención se corresponde a la dep. citada en Alemania (República Federal Alemana) con el número P 23 22 409.7 y tiene prioridad de fecha 4 de mayo de 1973, por sujeción a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión de París.

#### REIVINDICACIONES

330 1). Procedimiento para impedir depósitos de sistemas acuoso sobre superficies metálicas mediante la generación de hidrógeno, caracterizado porque en el sistema acuoso tiene lugar una electrólisis mediante la aplicación de una tensión exterior apropiada, estando las superficies metálicas conectadas como cátodo, mientras que como ánodo sirve al menos un elec-

335 todo insoluble en el medio empleado y en las condiciones de la electrólisis, con lo que en las superficies metálicas se produce una generación de hidrógeno.

2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado porque en el sistema acuoso se lleva a cabo una polimerización de precipitación en emulsión o suspensión.

340 3). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2), caracterizado porque en el sistema acuoso se lleva a cabo una polimerización de precipitación en emulsión o suspensión de acrilonitrilo y comonomeros apropiados.

4). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3), caracterizado porque en el sistema acuoso se lleva a cabo una polimerización de precipitación en emulsión o suspensión de acrilonitrilo y comonomeros que contienen halógeno.

345 5). Reactor para medio acuoso de reacción con superficies metálicas que impiden depósitos, caracterizado porque contiene al menos un ánodo en contacto con el medio de la reacción e insoluble en el mismo, que está dispuesto de manera aislada con respecto a la superficie metálica del reactor, superficie que sirve como cátodo, y porque el ánodo y el cátodo están unidos con dispositivos exteriores de alimentación de corriente apropiados, para la generación electrolítica de hidrógeno en el cátodo.

355

6). Reactor de acuerdo con la reivindicación 5), caracterizado porque como ánodo se emplea un electrodo de metal noble.

eventualmente en combinación con dispositivos de limpieza automática.

360 7). Reactor de acuerdo con la reivindicación 5), caracterizado porque por lo menos un ánodo se encuentra en al menos una conducción para alimentar dosificadamente a este reactor un componente acuoso de la reacción.

8). "PROCEDIMIENTO Y REACTOR PARA IMPEDIR DEPOSITOS"

365 Esta Memoria consta de dieciséis hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 27 de Abril de 1974

