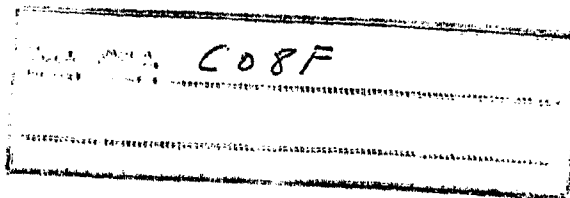


CAS 16/73

427.986



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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR Y RECUPERAR PRODUCTOS OBTENIDOS EN PROCESOS CATALITICOS DE PREPARACION DE POLIMEROS O COPOLIMEROS DE ACRILONITRILLO", a favor de la firma italiana SOCIETA ITALIANA RESINE S.I.R. S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El invento se refiere a la separación y recuperación de dióxido de azufre y monómero o mezcla de monómeros sin reaccionar de productos obtenidos en la polimerización catalítica de acrilonitrilo y en la copolimerización de acrilonitrilo con otros monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables con éste.

5. Sabido es que se utilizan ampliamente en el arte, más particularmente para la producción de fibras, el poliacrilonitrilo y los copolímeros de acrilonitrilo que contienen este último en una proporción de, por lo

10.

menos, el 85%. Estos polímeros se preparan en el arte mediante la polimerización de acrilonitrilo o mediante la copolimerización de este último con uno o más compuestos etilénicamente insaturados utilizando catalizadores apropiados y operando, normalmente, en un medio acuoso. Los catalizadores mejor conocidos para esta finalidad son los sistemas redox en donde se utiliza un percompuesto en combinación con una substancia reductora constituida, normalmente, por un sulfito o dióxido de azufre.

Como se sabe, cuando se procede a la polimerización o copolimerización de acrilonitrilo no se obtiene la conversión completa, o prácticamente completa, de los monómeros. Además, el valor de conversión de los monómeros se mantiene, frecuentemente, por debajo de los obtenibles en la práctica, con el fin de conferir especiales propiedades a los polímeros de acrilonitrilo.

Por consiguiente, surge el problema de separar y recuperar los monómeros sin reaccionar del medio reaccional.

La recuperación de los monómeros constituye, en efecto, un factor que afecta considerablemente la economía de un procedimiento comercial para preparar los polímeros de acrilonitrilo. Además, en dichos procedimientos de polimerización es deseable recuperar el dióxido de azufre del medio reaccional, tanto para evitar su presencia en los desechos como para volverlo a utilizar en el procedimiento de polimerización.

Según una técnica ampliamente explotada, una

vez completada la polimerización se filtra la suspensión polimérica, separándose los monómeros del filtrado por destilación.

5. Este procedimiento presenta inconvenientes debido, sobre todo, a la pérdida de monómero en la etapa de filtración y a una posible polimerización en la sección de recuperación del aparato, en donde está presente una concentración superior de monómero. Además el procedimiento es gravoso.
10. Estos inconvenientes se evitan, o cuando menos se reducen sustancialmente, con el procedimiento del invento que se refiere a la separación y a la recuperación de monómeros y óxido de azufre de la suspensión de polímero o copolímero obtenida mediante la polimerización o copolimerización de acrilonitrilo.
15. Así pues, el invento proporciona un procedimiento para separar y recuperar dióxido de azufre y monómero o mezcla de monómeros sin reaccionar de la suspensión de polímero o copolímero obtenida mediante la polimerización de monómero de acrilonitrilo o copolimerización de una mezcla de monómero de acrilonitrilo con otros monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables con éste en un medio acuoso en presencia de un sistema catalítico redox constituido por un peróxido, un persulfato o un clorato en combinación con dióxido de azufre o un sulfito, caracterizado porque comprende las etapas de:
20. - separar por volatilización de la suspensión polimérica o copolimérica, en una primera etapa de vaporización, el dióxido de azufre y, en una segunda etapa de vaporización,
- 25.

el monómero o mezcla de monómeros sin reaccionar, en dos zonas de volatilización distintas conectadas en serie entre sí, bajo presiones decrecientes inferiores a la atmosférica,

5. - absorber con agua los vapores de dióxido de azufre separados en la primera zona y los vapores de monómero o mezcla de monómeros sin reaccionar separados en la segunda zona,

10. - reciclar las dos soluciones acuosas resultantes en el medio acuoso.

15. Los sulfitos preferidos son los sulfitos acuosos-lubles, tales como los sulfitos de metal alcalino; los peróxidos preferidos son el peróxido de hidrógeno y el peróxido de benzilo; los cloratos preferidos son los cloratos de metal alcalino y los persulfatos preferidos son los persulfatos de metal alcalino o de amonio. El álcali preferido es el sodio.

20. La polimerización o la copolimerización se lleva a cabo, convenientemente, con una relación molar entre dicho peróxido, persulfato o clorato y dicho dióxido de azufre o sulfito de 1:1 a 1:70 y con una proporción entre dicho peróxido, persulfato o clorato de 0,1 a 2 partes en peso por 100 partes de monómero o mezcla de monómeros.

25. Además, la polimerización y la copolimerización se lleva a cabo, convenientemente, a una temperatura del orden de 50°C durante un período tal que asegure una conversión del 60 al 90% de monómero o mezcla de monómeros.

Según el procedimiento del presente invento

- se trata la suspensión obtenida una vez completada la polimerización o copolimerización, que tiene un contenido preferido de polímero o copolímero del orden del 10-20% en peso, para recuperar el dióxido de azufre y el monómero o mezcla de monómeros sin reaccionar. De preferencia, la
5. suspensión descargada del reactor de polimerización se combina con ácido mineral, preferentemente ácido sulfúrico, para ajustar el pH a un valor de 1,8 a 2,5, de preferencia alrededor de 2. De conveniencia se adiciona un inhibidor de polimerización tal como hidroquinona o éter metilico de hidroquinona. La suspensión acídica resul-
10. tante se adiciona a un evaporador mantenido a una presión inferior a la atmósfera, de preferencia de 60 a 150 mm de columna de mercurio, en donde la temperatura de la
15. suspensión es, de preferencia, de 40° a 60°C. El dióxido de azufre se desprende en forma de un vapor, que está substancialmente exento de monómero o mezcla de monómeros y se barre con agua, de preferencia enfriada a 1°-15°C. La solución acuosa resultante puede reciclizarse directa-
20. mente al medio de polimerización, después de completar con dióxido de azufre y posible conversión de dióxido de azufre a un sulfito, tal como sulfito de metal alcalino.
25. La eliminación de dióxido de azufre puede llevarse a cabo en una pluralidad de evaporadores conectados en serie, conducidos a valores de presión decrecientes, aún dentro de la gama antes indicada. En la práctica actual no se utilizan mas de 3 evaporadores. Procediendo en la forma antes expuesta la recuperación de dióxido de azufre excede del 60% del dióxido de azufre descargado

del reactor de polimerización.

5. La suspensión separada de dióxido de azufre se alimenta a un evaporador en donde se mantiene a una presión inferior a la atmosférica del orden de 1 a 60 mm de columna de mercurio y la temperatura de la suspensión es, de preferencia, de 30 a 55°C. El monómero o mezcla de monómeros sin reaccionar se separa en un estado sustancialmente puro en forma de vapores y se barre con agua, de preferencia enfriada a 1-30°C. El monómero o mezcla de monómeros así recuperado puede reciclizarse directamente al medio de polimerización sin ningún tratamiento de purificación. La eliminación del monómero sin reaccionar o mezcla de monómeros puede llevarse a cabo en una pluralidad de evaporadores conectados en serie, conducidos a valores de presión de- crecientes, aún dentro de la gama antes indicada. En la práctica actual no se utilizan más de 3 evaporadores. Operando en la forma antes expuesta la recuperación de monómero o mezcla de monómeros excede del 96% del monómero o mezcla de monómeros presente en la suspensión descargada del reactor de polimerización.
- 10.
- 15.
- 20.

25. El presente procedimiento permite la recuperación del monómero de acrilonitrilo así como de cualquier otro monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con éste, tal como, por ejemplo, acrilato de metilo, acetato de vinilo, estireno, metil-vinil-cetona.

La suspensión separada de dióxido de azufre y de monómero o mezcla de monómeros sin reaccionar se somete por último a filtración o centrifugación para sepa-



rar el polímero o copolímero. Este último se lava y se seca con técnicas convencionales.

5. Procediendo según el procedimiento del presente invento se obtiene, ante todo, una elevada recuperación de dióxido de azufre y de monómero o mezcla de monómeros sin reaccionar. Además, procediendo en la forma descrita, se evita una polimerización o copolimerización indeseable debido a que el dióxido de azufre y el monómero o mezcla de monómeros se vaporizan independientemente. Además
10. los tratamientos descritos no afectan al color del polímero o copolímero u otras de sus propiedades. Por último, el procedimiento del invento es en conjunto, sencillo y conveniente en el sentido económico.

15. Con referencia al dibujo, la suspensión de polímero o copolímero procedente del reactor de polimerización se alimenta a través de un conducto 10 a un recipiente 1. A través de los conductos 11, 12, respectivamente se alimenta el inhibidor de polimerización y el ácido mineral para ajustar el pH al valor deseado. La
20. suspensión suministrada por el conducto 13 se alimenta a un evaporador 2 en donde se volatiliza el dióxido de azufre. El evaporador 2, puede ser un recipiente agitado. El dióxido de azufre separado se transporta por un conducto
25. 14 a un absorbedor 3 por cuya cabeza se alimenta agua a través del conducto 15. El absorbedor 3 puede ser una columna equipada con platillos o un relleno o cualquier aparato que asegure un contacto mutuo a fondo de los gases y los líquidos.

Un eyector 25 establece la presión reducida desea-

da en el evaporador 2. Es obvio que éste puede sustituirse por cualquier otro medio apropiado para establecer una presión inferior a la atmosférica. La solución acuosa de dióxido de azufre se recupera del fondo del absorbedor 3, a través del conducto 16, y se conduce al depósito 4, del cual se recicla la solución al medio de polimerización a través de un conducto 17. La suspensión desprovista de dióxido de azufre se conduce a un depósito 5 a través de un conducto 18, y luego a un evaporador 6 a través de un conducto 19. En el evaporador 6, que es similar al evaporador 2, se vaporiza el monómero o mezcla de monómeros y luego se conduce a un absorbedor 7 a través de un conducto 20.

El agua se alimenta por la cabeza del absorbedor a través de un conducto 21, extrayéndose la solución de monómero a través de un conducto 22 y es transportada al depósito 9. La reciclización al medio de polimerización se efectúa a través de un conducto 23. Un eyector 8 mantiene en el evaporador 6 la presión reducida deseada. Por último, la suspensión descargada por el conducto 24 se somete a tratamientos convencionales para la separación, lavado y secado del polímero o copolímero.

#### EJEMPLO 1

Se instalan cinco recipientes de copolimerización, forrados con vidrio y equipados con un agitador y camisa de intercambio de calor. Cuatro recipientes (primarios) de una capacidad cada uno de 100 litros se conectan en paralelo entre sí, conectándose cada uno de ellos en serie con el quinto recipiente (secundario) de 200 litros de

capacidad.

- Además, los cuatro recipientes de copolimerización primarios se disponen a un nivel más elevado que el quinto recipiente secundario para producir la transferencia de la masa de polimerización desde los recipientes primarios al secundario por rebosamiento.
- 5.

Los recipientes primario y secundario de copolimerización se llenan con agua y se les adiciona ácido sulfúrico para ajustar el pH a 3, siendo la temperatura de cada recipiente de 50°C. Cada recipiente de copolimerización primario se alimenta con los caudales siguientes a las velocidades que se indican:

10.

- 340 cc/min de una mezcla constituida por 92% en peso de acrilonitrilo y el 8% en peso de acrilato de metilo,
  - 15. - 660 cc/min de una solución acuosa conteniendo 0,73 partes en peso de clorato sódico por cada 1000 partes en peso de agua,
  - 660 cc/min de una solución acuosa obtenida por la adición de 8,3 partes en peso de hidróxido sódico y 13,2 partes en peso de dióxido de azufre por cada 1000 partes en peso de agua.
- 20.

El tiempo de residencia en cada uno de los recipientes primarios es de 60 minutos, y en el segundo recipiente de 30 minutos; por consiguiente, el tiempo total de copolimerización es de 90 minutos.

25.

La copolimerización se lleva a cabo a 50°C mientras que la masa se agita en cada recipiente. Al cabo de 360 minutos el sistema se encuentra en sus condiciones normales de trabajo. Se descarga continuamente



una suspensión que comprende agua (1.350 cc/min.), monómeros (95 cc/min) y copolímero (245 g/min).

Más concretamente, el copolímero tiene una viscosidad específica de 0,137 medida a 25°C.

5. Haciendo referencia al dibujo, la suspensión se alimenta a la velocidad indicada a través del conducto 10 al recipiente 1, en donde se inhibe con la adición de 10 ppm de éter monometílico de hidroquinona (alimentado a través del conducto 11) y se lleva a pH 2 por medio de ácido sulfúrico (alimentado a través del conducto 12).  
10. Luego se alimenta continuamente la suspensión a través del conducto 13 al evaporador 2, que es un recipiente equipado con agitador. En el evaporador 2 se volatiliza el dióxido de azufre mientras que se mantiene una presión de 100 mm de columna de mercurio y una temperatura de la suspensión de 45°C. Más concretamente, la referida presión se mantiene por medio del eyector 25 conectado al evaporador 2 por medio del absorbedor 3. Este absorbedor se encuentra en una torre de absorción equipada con cuerpos de relleno, por cuya cabeza se alimenta agua a 2°C  
15. a través del conducto 15, a una velocidad de 330 cc/min., a un salpicador montado en la parte superior de la torre. De este modo se absorbe el dióxido de azufre procedente del conducto 14, descargándose la solución resultante  
20. a través del conducto 16 y siendo transportada al depósito 4. La suspensión de copolímero que contiene todavía 15% en peso de monómero y sólo pequeñas cantidades de dióxido de azufre, se conduce, de forma continua, al depósito 5 a través del conducto 18 y luego al evaporador  
25.

6 a través del conducto 19. En dicho evaporador 6 se mantiene una presión de 40 mm de columna de mercurio por medio del eyector 8 conectado al evaporador 6 a través del absorbedor 7.

5. En el evaporador 6 los monómeros se eliminan prácticamente por completo operando a dicha presión y a una temperatura de la suspensión de unos 32°C. Los monómeros gaseosos se conducen a la torre de absorción 7 a través del conducto 20.
10. Se alimenta el agua, a una temperatura de 10°C y una velocidad de 330 cc/min., a un salpicador de la parte superior de la torre a través del conducto 21. Luego se recupera el líquido en el fondo de la torre 7 a través del conducto 22 y se conduce al depósito colector
15. 9.
- El análisis del producto en dicho depósito 9 muestra que están presentes 7,15 partes en peso de monómeros y 1,03 partes en peso de dióxido de azufre por cada 100 partes en peso de agua.
20. Los contenidos de los depósitos 4 y 9 se reciclan a los reactores de copolimerización primarios como parte de las respectivas alimentaciones.
- En condiciones normales de elaboración se alcanzan una recuperación de monómeros que asciende al 97% y una economía de óxido de azufre que asciende al 70%
- 25.


- . . -

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se



declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 26269-A/73 del 6.7.73.

5. 1. Un procedimiento para separar y recuperar productos obtenidos en procesos catalíticos de preparación de polímeros o copolímeros de acrilonitrilo, esencialmente para separar y recuperar dióxido de azufre y monómero o mezcla de monómeros sin reaccionar de la suspensión polimérica o copolimérica obtenida por la polimerización de monómero de acrilonitrilo o por la copolimerización de una mezcla de monómero de acrilonitrilo con otros monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables con éste y operando en un medio acuoso en presencia de un sistema catalítico redox constituido por un peróxido, un persulfato o un clorato en combinación con dióxido de azufre o un sulfito, caracterizado porque comprende las etapas de:
    - separar por volatilización de la suspensión polimérica o copolimérica, en una primera etapa de vaporización, el dióxido de azufre y, en una segunda etapa de vaporización, el monómero o mezcla de monómeros sin reaccionar, en dos zonas de volatilización distintas conectadas en serie entre sí, bajo presiones decrecientes inferiores a la atmosférica,
    - absorber con agua los vapores de dióxido de azufre separados en la primera zona y los vapores de monómero o mezcla de monómeros sin reaccionar separados en la segunda zona,
    - reciclar las dos soluciones acuosas resultantes en el medio acuoso.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
- 

2.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de vaporización del dióxido de azufre se conduce a una presión comprendida entre 60 y 150 mm de columna de mercurio y a una temperatura de la suspensión comprendida entre 40 y 60°C, siendo absorbidos los vapores con el agua enfriada a una temperatura comprendida entre 12 y 15°C.

5.

3.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de vaporización del monómero o mezcla de monómeros sin reaccionar se conduce a una presión comprendida entre 1 y 60 mm de columna de mercurio y a una temperatura de la suspensión de 30 a 55°C, siendo barridos los vapores con agua 12-30°C.

10.

4.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque cada etapa de vaporización del dióxido de azufre, y de monómero o mezcla de monómeros sin reaccionar se conduce a través de una pluralidad de evaporadores interconectados en serie.

15.

5.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se adiciona a dicha suspensión, antes de la volatilización, un inhibidor de polimerización y un ácido mineral para ajustar el pH de dicha suspensión a un valor comprendido entre 1,8 y 2,5.

20.

25.

6.- Un procedimiento para separar y recuperar productos obtenidos en procesos catalíticos de preparación de polímeros o copolímeros de acrilonitrilo.

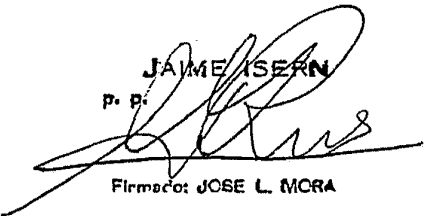
Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 14 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 5 de Julio 1974

p.a.

JAIMÉ ISERN

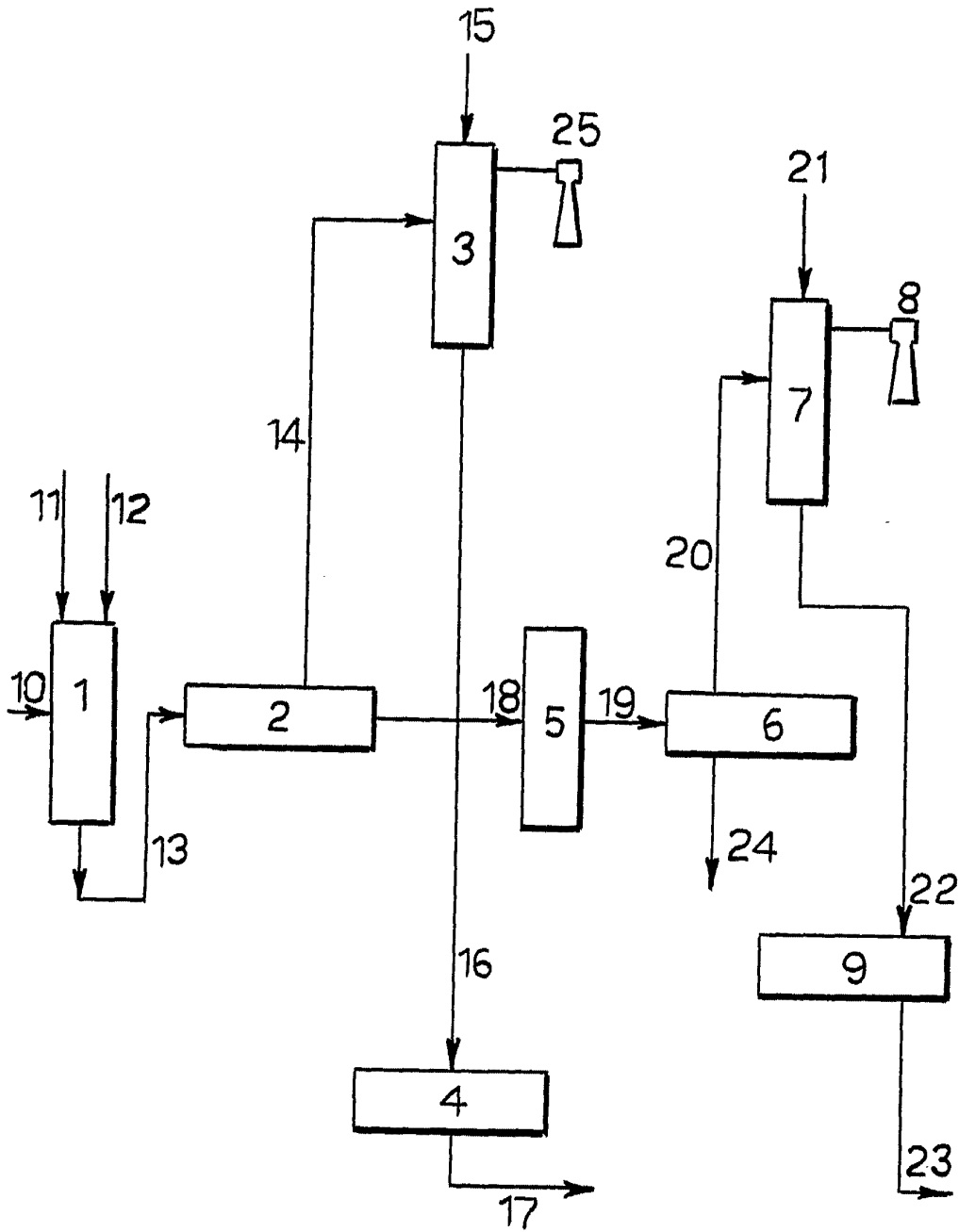
p. p.



Firmado: JOSE L. MORA



427986



Madrid, 5 JUL 1974

P.O. *[Signature]*

Firmado: JORDI G. ALONSO