



ESPAÑA

19 ES	11 21	NUMERO 432-153	10 AS
	22	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INTRODUCCION

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL E07C; C08 K
------------------------	---

64 TITULO DE LA INVENCIÓN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ESTIRENO PURIFICADO.

68 PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION Patente norteamericana nº 238.146 de 27 de marzo de 1972
--

71 SOLICITANTE (ES) FOSTER GRANT CO., INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leominster, Massachusetts 01453, EE.UU. de A.
--

72 INVENTOR (ES)

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET.

La presente invención se relaciona generalmente con un procedimiento mejorado para inhibir la polimerización de estireno durante su polimerización. De modo más particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para destilar el producto que resulta de la deshidrogenación de etilbenceno en la que la destilación se efectúa en presencia de una cantidad efectiva y controlada de un agente estabilizador orgánico que actúa como un inhibidor de polimerización de estireno.

Es bien conocido que estireno polimeriza hasta un grado considerable cuando se destila a una presión atmosférica o reducida, y especialmente que el estireno en el producto de la deshidrogenación de etilbenceno polimeriza cuando este producto se somete a destilación fraccionada para eliminar el estireno. Para reducir las pérdidas por la polimerización de estireno durante la destilación fraccionada del producto de la deshidrogenación de etilbenceno, ha sido práctica común efectuar la destilación fraccionada en presencia de azufre elemental, que actúa como inhibidor de polimerización de estireno y la polimerización de estireno, hasta el presente, ha sido considerada como inhibida de forma efectiva y económica si siempre se encuentran cantidades considerables de azufre presente durante la destilación. Generalmente se ha añadido azufre en forma granulada a la corriente de alimentación de producto de deshidrogenación de etilbenceno pasando una corriente lateral de la corriente de alimentación a través de un recipiente lleno de azufre, con lo que una porción del azufre es disuelta por la corriente lateral. La corriente lateral que tiene el azufre disuelto es entonces añadida a la corriente principal de alimentación antes de que entre la columna de destilación fraccionada. En un procedimiento mejorado para la inhibición de la polimerización de estireno durante la destilación fraccionada del producto de des

hidrogenación de etilbenceno, se introduce azufre fundido en el interior del producto de deshidrogenación de etilbenceno de modo que la concentración de azufre es sustancialmente constante durante la recuperación de estireno por destilación del producto de deshidrogenación de etilbenceno, vease Patente U.S.A. No. 3.222.263.

Aunque el uso de azufre como inhibidor de la polimerización de estireno durante la destilación del producto de deshidrogenación de etilbenceno ha sido utilizado extensamente en la industria, existen una serie de desventajas operativas y económicas inherentes en su uso. Una desventaja principal es la formación de productos secundarios de estireno y azufre y la consiguiente pérdida de estireno. Cuando se utiliza azufre granulado es difícil controlar la cantidad de azufre añadido, con lo que no es posible evitar períodos de insuficiente o exceso de azufre. Cuando existe una insuficiencia de azufre, proviene un incremento en la pérdida de estireno debido a un incremento en la producción de polímeros; y cuando existe un exceso de azufre, proviene un incremento en la pérdida de estireno debido a un incremento en la producción de compuestos producidos por la reacción de azufre con estireno. Incluso cuando las pérdidas de estireno, debido a la presencia de azufre en exceso, o por su insuficiencia, se reducen mediante un sistema de adición que introduce azufre en una velocidad sustancialmente constante al interior del sistema de destilación en una cantidad óptima, existen pérdidas importantes de estireno en forma de polímeros y productos de la reacción azufre-estireno. Los fondos de la destilación que se producen, y que incluyen polímeros de estireno y productos de la reacción azufre-estireno, no tienen valor económico a excepción de que se sometan a un proceso de hidrocraqueado catalítico y desulfuración, y son

difíciles de eliminar debido a que no se pueden quemar por su alto contenido de azufre. Cuando se introduce azufre fundido en el sistema de destilación, el sistema de introducción y medida es difícil de operar sobre una base continua debido a que la solubilidad del azufre en la corriente de alimentación es pequeña y la introducción del azufre es necesariamente baja, por lo que la operación es difícil sin pausas debido a que se bloquea el sistema por solidificación del azufre.

El polímero producido durante la destilación del producto de deshidrogenación de etilbenceno, en el que se utiliza azufre elemental como inhibidor, contiene aproximadamente 10% de azufre en forma de azufre elemental y azufre en forma de sulfuros de alquilo, mercaptanos y otras formas de azufre combinado químicamente. El polímero es un material bituminoso, altamente viscoso, y es una mezcla compleja de compuestos monoméricos, algunos de los cuales contienen azufre combinado, y compuestos poliméricos que tienen un peso molecular tal elevado como 35.000 y que contienen algo de insaturación. Los compuestos monoméricos están presentes en formas tanto saturadas como insaturadas. Las sustancias monoméricas incluyen pequeñas cantidades de polietilbencenos, tal como polimetil y polietilbencenos, difenilo y difenilo sustituido, y compuestos de anillo fundido tal como indanos, indenos, naftalenos, acenaftalenos y fenantrenos. El residuo polimérico normalmente se elimina aunque también puede convertirse en productos útiles producidos por proceso de hidrocrqueo catalítico y desulfuración.

Ahora se ha descubierto que la inhibición mejorada de la polimerización de estireno durante la destilación del producto de deshidrogenación de etilbenceno para recuperar estireno puede conseguirse utilizando un agente estabilizador orgánico como

inhibidor de polimerización, que se introduce en una cantidad efectiva y controlada y puede ser en forma de una solución en el producto de deshidrogenación de etilbenceno, una solución de una sal del agente estabilizador orgánico cuando sea químicamente apropiado, o una solución del agente estabilizador orgánico en un disolvente orgánico apropiado tal como un disolvente orgánico de peso molecular bajo, por ejemplo un alcohol de bajo peso molecular. Agentes estabilizadores orgánicos apropiados para el objeto de la presente invención se seleccionan del grupo consistente en benzoquinonas, toluquinonas, hidroquinonas, fenantroquinonas, cloranilos, anilinas nitroso-sustituidas, aminoantroquinonas, acenaftenoquinonas, bencidinas, aminoazobencenos, anilinas, fenilendiaminas, hidrazobencenos, anilinas nitradas, fenólicos nitrados, fenólicos alquilados, aromáticos nitrados, aromáticos nitroso-sustituidos, bisfenoles, bistiofenoles, naftoles, diarilaminas, bisdiarilaminas, poliaminas primarias, alquilarilaminas y diaminas, aminas N-sustituidas y mezclas de estos. El procedimiento de destilación puede efectuarse de modo continuo por adición continua del estabilizador a la corriente principal del producto de deshidrogenación de etilbenceno, extractando continuamente el estabilizador de los fondos de la destilación y añadiendo continuamente el estabilizador extractado a la corriente principal del producto de deshidrogenación de etilbenceno.

La invención se detalla más particularmente con referencia al dibujo que representa un diagrama de flujo de la destilación para la recuperación de estireno del producto de deshidrogenación de etilbenceno, y muestra el equipo utilizado para la introducción del estabilizador orgánico en la corriente principal del producto de deshidrogenación de etilbenceno por un método

todo continuo en el que la cantidad de estabilizador introducido se mantiene a una velocidad continua.

En el dibujo, que ilustra una de las varias disposiciones de los componentes principales que pueden utilizarse en la práctica de la invención, la corriente principal de alimentación de la mezcla que contiene estireno se introduce a través de la línea 1 al interior de la columna 8 del sistema de destilación. Una porción de la corriente principal de alimentación se elimina a través de la línea 2 y se introduce en el tanque 3 que contiene el estabilizador. La solución de estabilizador en el tanque 3 está compuesto por un procedimiento de cargas. Se introduce una cantidad medida de estabilizador en el tanque 3 y se añade una cantidad medida de producto de deshidrogenación de etilbenceno a través de la línea 2 para proporcionar una solución de estabilizador, en el tanque 3, de concentración deseada. La porción de la corriente de alimentación que contiene una solución de estabilizador se retira del tanque 3 y, por medio de un sistema compuesto por la bomba 4, rotómetro 5, y línea de retorno 6, se desplaza a la línea 1, a través de la línea 7, y al interior de la columna 8. La solución de estabilizador se alimenta continuamente a la corriente principal de alimentación en una cantidad controlada de modo que la cantidad de estabilizador en la corriente principal de alimentación es una cantidad efectiva, normalmente inferior a aproximadamente 1.000 partes por millón, basado en el contenido de estireno de la corriente principal de alimentación.

Se retiran benceno y tolueno de la parte superior de la columna 8 y el residuo, que contiene etilbenceno, estireno, polímeros, y estabilizador, se retira del fondo de la columna 8 y se alimenta a través de la línea 9 a la columna de destilación 10. Se retira etilbenceno de la parte superior de la columna 10 y el

residuo, que contiene estireno, polímeros, y estabilizador, se retira del fondo y se introduce a través de la línea 11 al interior de la columna de destilación 12. Se retira estireno de la parte superior de la columna 12. Los fondos líquidos de la columna 12 van a la caldera 13 a través de la línea 15, y por vapor y líquido atrapado van de la caldera 13, a través de la línea 14, a la columna 12. Los fondos que contienen polímeros, estabilizadores y estireno residual se retiran del fondo de la caldera 13.

Se puede introducir un estabilizador en la corriente principal de alimentación del producto de deshidrogenación de etilbenceno en forma sólida, en forma líquida en una solución de producto de deshidrogenación de etilbenceno, tal como se ilustra en el dibujo y se describe anteriormente, o como una solución acuosa de un metal alcalino o sal de amoníaco del estabilizador cuando el estabilizador sea ácido, o una solución acuosa de una sal, preferentemente una sal de sulfato, cuando el estabilizador es básico.

Cuando el estabilizador específico utilizado es ácido y capaz de formar una sal, los fondos de la caldera 13 pueden extractarse con hidróxido de metal alcalino, preferentemente hidróxido sódico, en una solución acuosa, o extractarse con hidróxido de amoníaco acuoso para recuperar el estabilizador en forma de una solución acuosa de un metal alcalino o sal de amoníaco. Esta solución acuosa puede introducirse, de modo continuo, en la corriente principal de alimentación a una velocidad de modo que se proporcione la concentración deseada de estabilizador en la corriente principal de alimentación. De modo similar, se pueden extraer estabilizadores básicos por tratamiento con reactivos ácidos tal como ácido sulfúrico.

Los fondos de la caldera 13 también pueden extraerse

5 con un alcohol de bajo peso molecular, preferentemente metano o etanol, o con otro disolvente orgánico de bajo peso molecular en el que el estabilizador es soluble. El disolvente orgánico también deberá extraer cualquier estireno residual así como una
10 pequeña cantidad de polímero de bajo peso molecular. El extracto se puede utilizar tal cual por adición a la corriente principal de alimentación del producto de deshidrogenación de etilbenceno, si el disolvente orgánico puede recuperarse por destilación. En este caso, el extracto que contiene el estabilizador se añade a
15 la corriente principal del producto de deshidrogenación de etilbenceno.

Se pueden extraer los fondos de la caldera 13 a una velocidad tal que el nivel de fondos en la caldera 13 se mantenga constante. Los fondos que se extraen de forma continua pueden
20 introducirse en un sistema de extracción en el que el estabilizador orgánico en los fondos es extraído constantemente con un disolvente o reactante formador de sal para proporcionar una solución de estabilizador que, a continuación, se introduce constantemente en la corriente principal de alimentación a una velocidad
25 tal para proporcionar la concentración deseada de estabilizador en la corriente principal de alimentación. Cuando se opera de este modo, puede ser necesario, debido a una extracción incompleta de estabilizador de los fondos extraídos de la caldera 13, proporcionar estabilizador adicional en forma de una solución para mantener la concentración de estabilizador en la corriente principal de alimentación a una concentración deseada.

Aunque el procedimiento preferido es el de introducir en la corriente principal de alimentación el estabilizador en solución por una corriente lateral, como se ilustra en el dibujo y
30 se describe anteriormente, se puede introducir el estabilizador

a partir de un tanque separado que contiene una solución de estabilizador en producto de deshidrogenación de etilbenceno ó solución salina de estabilizador acuosa, o en forma de una solución en un alcohol de bajo peso molecular. También se puede introducir el estabilizador, en forma líquida o sólida, directamente en la corriente principal de alimentación.

Los siguientes Ejemplos, en los que las partes son en peso, ilustran la modalidad preferente en el que se puede efectuar el procedimiento de la invención, pero sin tomarlos como limitativos.

EJEMPLO 1

Una corriente de alimentación de producto de deshidrogenación de etilbenceno, consistente en aproximadamente 37,7% de etilbenceno, 53,4% de estireno, 6,3% de tolueno y 2,6% de benceno, se alimenta al sistema de destilación de estireno descrito anteriormente e ilustrado en el dibujo a una velocidad de 29.500 kg. por hora, a lo largo de diez días. Se añade continuamente, a la corriente principal de alimentación., un estabilizador orgánico apropiado en forma de una solución en una corriente lateral de la corriente de alimentación, para proporcionar una concentración efectiva de estabilizador orgánico en la corriente principal de alimentación de menos de unos 1.000 partes por millón, basado en el contenido de estireno de la corriente principal de alimentación. La corriente total que contiene el estabilizador orgánico se alimenta a la primera columna de destilación del sistema de destilación de estireno. Se recupera estireno de la última columna, que se opera a una temperatura de 58°C y una presión de 35 mm. de mercurio, durante el período de 10 días a una velocidad de 15.386 kg. por hora, siendo el estireno recuperado el 97,63% del estireno en la corriente de alimentación. Se retiran los fon

dos que contienen estabilizador orgánico y polímero producido del fondo de la caldera de la última columna de destilación del sistema de destilación de estireno a una velocidad de 373,6 kg. por hora, de los cuales 365,7 kg. son polímero y 7,9 son estabilizador orgánico. La cantidad de polímero producida es de 2,32% del estireno en la corriente de alimentación.

EJEMPLO 2

Una corriente de alimentación de producto de deshidrogenación de etilbenceno, consistente en aproximadamente 44,4% de etilbenceno, 47,7% de estireno, 3,9% de tolueno y 4,0% de benceno, se alimenta a un sistema de destilación de estireno descrito en el dibujo a una velocidad de 29.500 kg. por hora a lo largo de un período de 10 días. A la corriente principal de alimentación se añade el inhibidor, en forma de una solución al 2,3% de azufre elemental, en una corriente lateral de la corriente de alimentación, para proporcionar una concentración de azufre en la corriente principal de alimentación de 4717 partes por millón, basada en el contenido de estireno de la corriente principal de alimentación. La corriente total que contiene el azufre se alimenta a la primera columna de alimentación del sistema de destilación de estireno. Se recupera el estireno de la última columna, que se opera a una temperatura de 58°C y una presión de 35 mm. de mercurio, durante el período de 10 días, a una velocidad de 13.497 kg. por hora, que es el 95,5% del estireno en la corriente de alimentación. Se retiran los fondos que contienen azufre y polímeros producidos del fondo de la caldera de la última columna de destilación del sistema de destilación de estireno, a una velocidad de 576,6 kg. por hora, de los cuales 506,2 kg. por hora son polímero y 65,9 kg. por hora son azufre en forma elemental y azufre combinado químicamente. La cantidad de polímero producido es

el 3,62% del estireno en la corriente de alimentación.

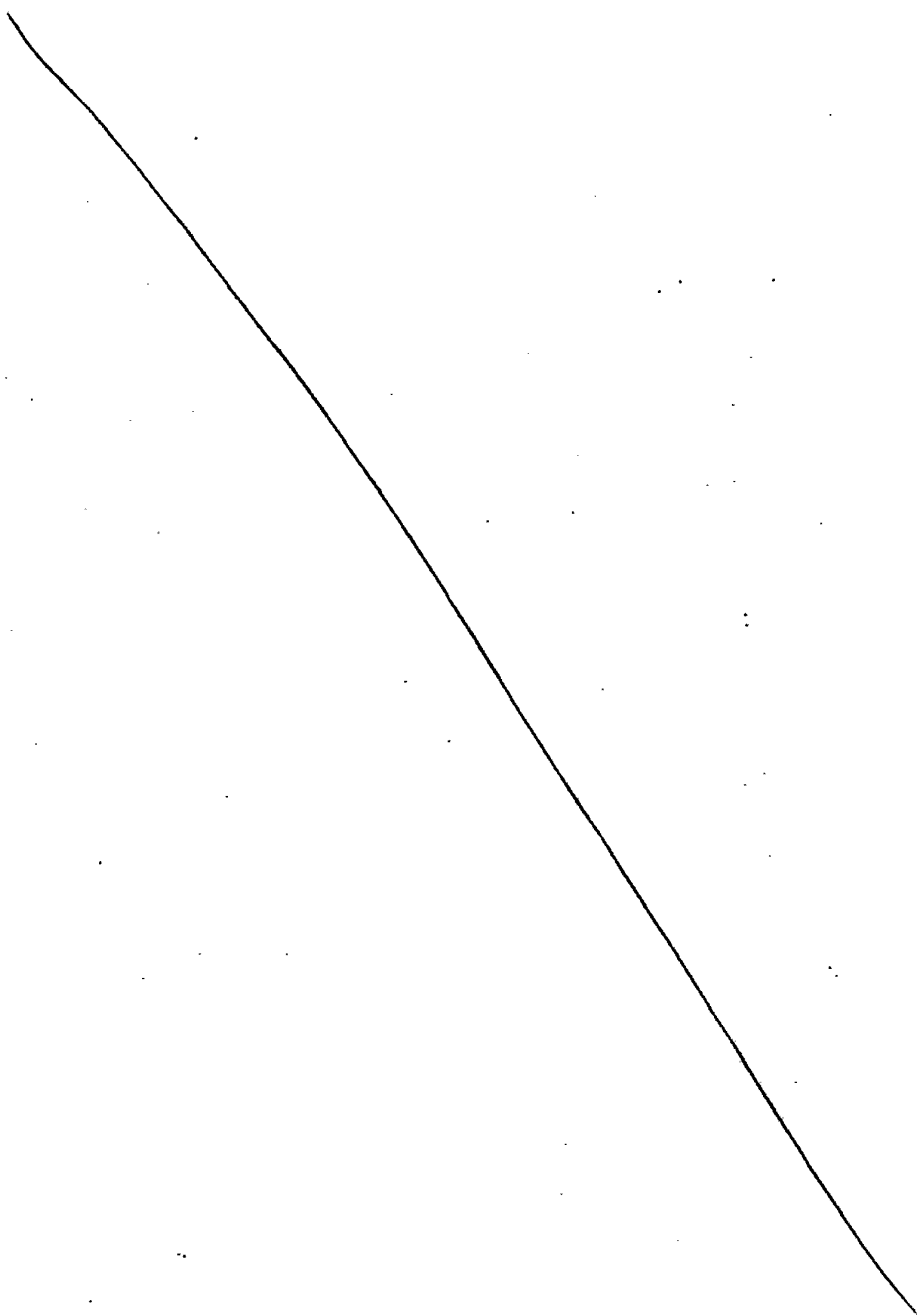
En la práctica general de la destilación, la temperatura de destilación preferida en la última columna del sistema de destilación ilustrada en el dibujo y descrita anteriormente es de aproximadamente entre 50 y 70°C, y la presión preferida es de aproximadamente entre 25 y 60 mm. de mercurio.

El procedimiento de la presente invención tiene la ventaja principal de producir significativamente menos pérdidas de producción de estireno debido a la formación de polímero, como demuestra la comparación del Ejemplo 1 con un proceso convencional de azufre del Ejemplo 2. Igualmente, la cantidad de estabilizador requerido para inhibir eficazmente la polimerización de estireno no es particularmente crítica, debido a que los estabilizadores orgánicos apropiados de la presente invención son generalmente efectivos en evitar la polimerización de estireno en una amplia gama de concentraciones. Otra ventaja significativa es que el estabilizador orgánico puede recuperarse eficazmente por el uso de medios sencillos y baratos.

El polímero producido durante la destilación del producto de deshidrogenación de etilbenceno, en el que se utilizan los estabilizadores orgánicos de la presente invención como un inhibidor, puede utilizarse como una resina de revestimiento caliente para papel, etc., para impermeabilización o como un revestimiento protector para metales para evitar la corrosión. Los polímeros también pueden extraerse con agua, con metal alcalino o hidróxidos de amoníaco, con reactantes ácidos, o con un disolvente orgánico tal como un alcohol de bajo peso molecular, para extraer sustancias solubles, y el residuo insoluble se puede usar como fueloil o también como capa protectora para el papel, etc., y metales.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

5



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento de preparación de estireno purificado, caracterizado porque comprende someter composiciones que contienen estireno a una destilación para separar el estireno de dicha composición que contiene estireno, dicha destilación efectuándose por reacción química de separación en presencia de una cantidad de agente estabilizador orgánico efectiva para inhibir la polimerización de estireno.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente estabilizador se selecciona del grupo consistente en benzoquinonas, toluquinonas, hidroquinonas, fenantroquinonas, cloranilos, anilinas nitroso-sustituidas, aminoa
15 troquinonas, acenaftenequinonas, benzidinas, aminoazobencenos, anilinas, fenilendiaminas, hidrazobencenos, anilinas nitradas, fenólicos nitrados, fenólicos alquilados, aromáticos nitrados,
20 aromáticos nitroso-sustituidos, bisfenoles, bistiofenoles, nafto
les, diarilaminas, bisdiarilaminas, poliaminas primarias, alquil
arilaminas y diaminas, aminas N-sustituidas, y mezclas de estas.

20 3.- Procedimiento de preparación de estireno purificado, todo ello tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

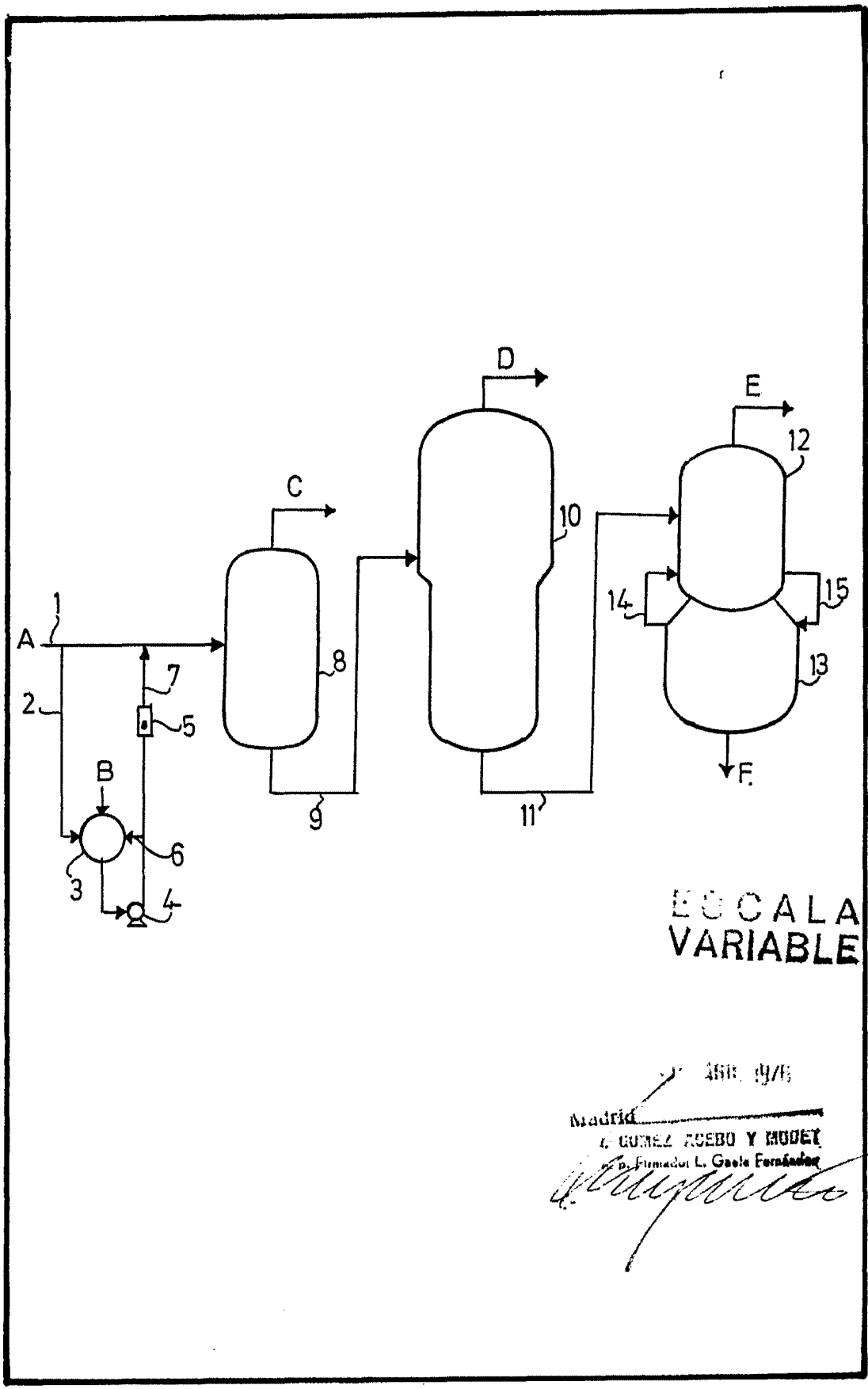
Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 AGO. 1976

FOSTER GRANT CO., INC.

L. GONZÁLEZ ACEBO Y MOJER
c. s. Elmadot L. Costa Fernández





ESCALA
VARIABLE

3618. 19/68

Madrid

L. GOMEZ ROSEO Y MODET

Arq. Firmador L. Gascó Fernández