

437358

3
MEXICO

PATENTE DE INTRODUCCION

O.Z. 27 187

CO2E ; CO8J

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PURIFICAR LAS AGUAS RESIDUALES FORMADAS EN LA OBTENCION DE POLIMEROS EN PERLAS DE ESTIRENO.

Solicitante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación de aguas residuales obtenidas en la fabricación de polímeros en perlas del estireno.

5 Las aguas residuales obtenidas en la fabricación de polímeros en perlas del estireno contienen compuestos

de alto peso molecular en estado de fina dispersión que no se pueden separar por filtración. Tampoco se pueden clarificar por medio de agentes floculantes utilizados habitualmente para la clarificación de las aguas residuales de otros orígenes. Es cierto que es posible separar de las aguas residuales obtenidas en la polimerización en perlas del estireno los compuestos que provocan la turbidez por medio de absorbentes minerales hinchables como la bentonita, o provocando una deposición por medio de hidróxido de hierro. Pero estos procedimientos son costosos y no pueden practicarse en continuo. Otro procedimiento según el cual se elimina por combustión las sustancias que provocan la turbidez de las aguas residuales requiere igualmente inversiones y gastos de operación elevados y no presenta por tanto más que un pequeño interés económico.

Así pues se ha planteado el problema de realizar un procedimiento que permite purificar de manera simple y económica las aguas residuales producidas en la polimerización en perlas del estireno.

Este problema se ha resuelto según la invención por un procedimiento que se caracteriza porque, a 100 partes de las aguas residuales obtenidas en la polimerización en perlas del estireno, se añaden de 0,05 a 5 partes, más especialmente de 0,1 a 3 partes, de compuestos macromoleculares solubles o dispersables en el agua y que contienen al menos 10 % en peso de ácido acrílico en estado polimerizado, o de sus sales alcalinas o de amonio, y porque se regula el pH a un valor inferior a 3 por adición de ácidos minerales.

Se ha comprobado que esta manera de operar provocaba

espontáneamente una deposición en gruesos flóculos de las sustancias que provocan la turbidez, permitiendo obtener en algunos minutos una fase acuosa clara. Las sustancias insolubles floculadas tienen una forma física que permite su separación por filtración, por medio de prensas de tamiz o de un decantador-clarificador, en forma de un residuo a eliminar con un contenido relativamente pequeño de humedad. Y lo que es absolutamente notable, es que, incluso cuando los aparatos de separación son alimentados por grandes cantidades de aguas residuales tratadas, no se corre el riesgo de obstrucción ni de penetración de los tamices.

Entre los compuestos macromoleculares que se añaden según la invención a las aguas residuales y que contienen al menos 10 : en peso de ácido acrílico en estado polimerizado, el ácido poliacrílico y sus sales alcalinas y de amonio convienen más particularmente. Se obtienen igualmente buenos resultados con copolímeros del ácido acrílico.

Entre los comonomeros del ácido acrílico que convienen, se citarán los siguientes, utilizados aisladamente o en mezclas entre sí: ácidos insaturados como el ácido metacrílico, el ácido maléico, el ácido fumárico, el ácido itacénico, sus amidas, metilelamidas, nitriles, así como la acrilamida, el N-metilelacrilamida y el acrílenitrilo, los ésteres acrílicos y metacrílicos de alcoholes que contengan de 1 a 8 átomos de carbono, los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contengan de 2 a 8 átomos de carbono y el estireno. Como ejemplos particulares de copolímeros que se pueden utilizar según la invención y que dan resultados particularmente satisfactorios, se citarán los copolímeros ácido acrílico/ácido metacrílico, 50:50 (se tra

ta de indicaciones en partes), ácido acrílico/ácido meta-
crílico/acrilato de etilo, 10:34:56, ácido acrílico/acril-
amida/acrilato de etilo, 20:5:75, ácido acrílico/acrileni-
trilo 52:48. El ácido poliacrílico añadido neutralizado o
5 no neutralizado, en solución en agua, es particularmente ac-
tivo. Los copolímeros del ácido acrílico son en muchos ca-
sos preparados ventajosamente por polimerización en emul-
sión; su solubilidad en agua es provocada por neutraliza-
ción de los grupos carboxilos por medio de un alcali o de
10 amoníaco. Estos copolímeros del ácido acrílico son parti-
cularmente eficaces en estado hidrosoluble pero convienen
igualmente para la utilización según la invención en forma
de una dispersión.

Los compuestos macromoleculares que contienen motivos
15 de ácido acrílico que se utiliza según la invención son efi-
caces tanto cuando se han preparado por copolimerización
del ácido acrílico con comonomeros cuanto cuando se han pre-
parado por saponificación de grupos ésteres de copolímeros
que contienen como constituyentes ésteres del ácido acríli-
20 co. Así por ejemplo, un producto obtenido por saponifica-
ción alcalina de los grupos ésteres de un copolímero de 50
partes de acrilonitrilo y 50 partes de acrilato de metilo
posee una buena eficacia.

El valor K (según Kikentscher, Cellulosechemie, 13,
25 60 (1932) de los compuestos macromoleculares que se utili-
zan según la invención puede variar entre límites amplios.
Productos que posean valores K relativamente bajos, de apro-
ximadamente 15, convienen y poseen una buena eficacia; igual
30 mente sucede con productos que posean valores K superiores
a 100.

La separación de las sustancias insolubles flocculadas y de la fase acuosa límpida puede realizarse por medio de aparatos usuales de separación. Se citará por ejemplo filtros, prensas de tamiz, de bandás, decantadores, centrifugadoras con platos. Los aparatos de separación que permiten un funcionamiento enteramente continuo son particularmente ventajosos. Se ha comprobado con sorpresa que los insolubles flocculados podían separarse por medio de estos aparatos en forma de un residuo con un contenido relativamente grande en materias secas (50 % por ejemplo), dejando aguas madres residuales claras.

El procedimiento según la invención conviene para la utilización para la purificación de las aguas residuales de polímeros en perlas del estireno, las cuales pueden prepararse por procedimientos cualquiera que conduzcan a los polímeros de este tipo. La expresión "polímeros en perlas del estireno" no se aplica solamente a los homopolímeros del estireno no sustituido. Se aplica igualmente a polímeros en perlas de derivados del estireno como el alfa metil estireno o los estirenos sustituidos en el núcleo, en particular el p-clorocestireno, o a copolímeros de al menos 50 % en peso de estireno o de derivados del estireno y de otros monómeros. Los otros monómeros en cuestión son el acrilonitrilo, ésteres acrílicos o metacrílicos de alcoholes que contengan de 1 a 8 átomos de carbono, compuestos N-vinílicos como el vinilcarbazol pero igualmente, en pequeñas proporciones, compuestos que portan dos dobles enlaces como el butadieno, el divinilbenceno o el diacrilato de butano diel. Por otra parte, los polímeros en perlas pueden contener agentes hinchables añadidos antes, durante o después de la poli-

merización en suspensión. Los agentes hinchables que convienen son entre otros hidrocarburos gaseosos o líquidos en condiciones normales, que no disuelven el polímero del estireno y cuyos puntos de ebullición son inferiores al punto de reblandecimiento del polímero. Entre los agentes hinchables o mezclas de agentes hinchables que convienen, se pueden citar el propano, el butano, el pentano, el ciclo-
5 pentano, el hexano, el ciclohexano e hidrocarburos halogenados como el cloruro de metilo, el diclorodifluormetano o el trifluorclorometano.
10

Los procedimientos que sirven para la fabricación de los polímeros en perlas del estireno son conocidos, así como los catalizadores y coloides protectores utilizados en estos procedimientos. Entre estos últimos, se utilizan
15 principalmente polímeros y copolímeros de la vinilpirrolidona. Los copolímeros de este tipo están descritos en las patentes alemanas n° 801.233 y 1.151.117.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin por ello limitarla. En estos ejemplos, las indicaciones de partes y de % se entienden en peso, salvo indicación en contra.
20

EJEMPLOS

En los ejemplos que siguen, las aguas residuales tratadas según la invención procedían de una polimerización en perlas del estireno efectuada como se ha descrito anteriormente. La fase acuosa turbia obtenida en la operación se ha separado de las perlas de polímero; es esta fase acuosa la que ha servido para los ensayos de clarificación. Polimerización en perlas:
25

En un recipiente resistente a la presión y equipado de un sistema de agitación, se polimeriza bajo agitación
30

constante una mezcla de:

- 100 partes de agua,
- 0,05 partes de pirofosfato de sodio,
- 0,05 partes de acetato de sodio,
- 100 partes de estireno,
- 0,3 partes de peróxido de dibenzoilo,
- 0,25 partes de perbenzoato de terc.-butilo.

Para iniciar la polimerización, se calienta a 80°C y a continuación se mantiene 7 h al mismo nivel y se recalienta a continuación a 90°C; tras 5 h a esta temperatura, se calienta a 110°C y se la mantiene durante 4 h, siempre bajo agitación constante. En el transcurso de la polimerización, tras 2 h en total de polimerización a 80°C, se añade a la mezcla de reacción, en 5 mn, 2,2 partes de una solución acuosa al 10 % de polivinilpirrolidona de valor K = 90 (coloide protector). Tras 6 h en total de polimerización a 80°C, se añaden en 15 mn 7 partes de n-pentano.

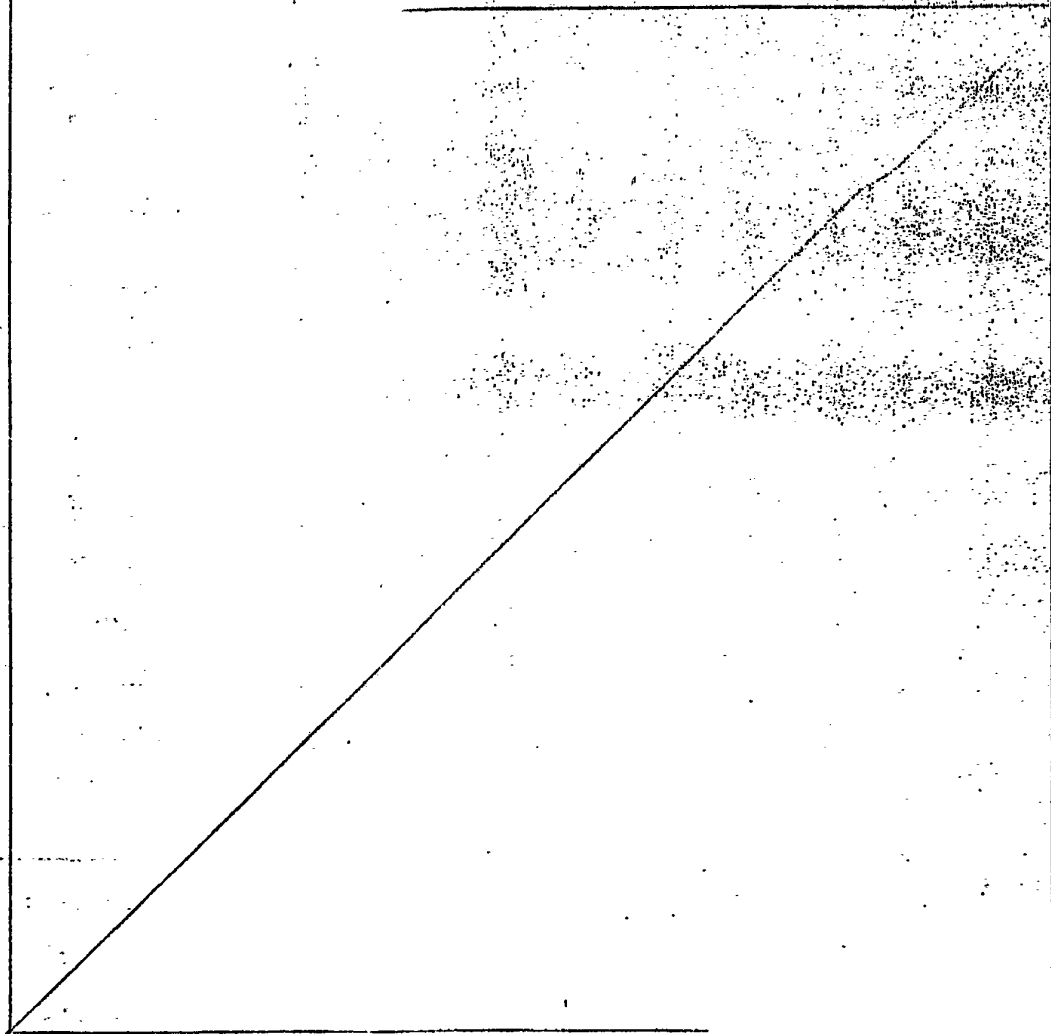
Cuando ha terminado la polimerización, se refrigera la mezcla de reacción y se separa la fase acuosa que servirá para los ensayos de clarificación.

Cuando se utiliza como coloide protector, en lugar de la polivinilpirrolidona, un copolímero de 95 partes de vinilpirrolidona y 5 partes de acrilato de metilo, las aguas residuales separadas pueden clarificarse de la misma forma y con los mismos resultados por el procedimiento de la invención.

La clarificación de la fase acuosa turbia formada en la polimerización en perlas se describe en los ejemplos 1 a 15 siguientes.

Ejemplos 1 a 15

5 A partes de 1.000 g de aguas residuales formadas en la polimerización en perlas del estireno, se añaden los agentes clarificantes indicados en la tabla siguiente, en cantidad igualmente precisada en la tabla, y se regula el pH de la mezcla a 2 por medio de ácido sulfúrico diluido. Inmediatamente después de la adición del ácido sulfúrico, se produce una floculación espontánea de la turbidez. La mezcla se mantiene en movimiento -por ejemplo por lenta
10 agitación- durante 5 a 10 mn; los flóculos se separan a continuación de la fase acuosa clara.



T A B L A

Ejem- plo Nº	Polímero que porta grupos carboxilo	con- centra ción (%)	Valor K	Canti- dad añā dida x) (g)	Efec- to de clari- fica- ción
	composición				
1	Poliacrilato de amonio	20	70	10	++
2	Poliacrilato de sodio	20	50	10	++
3	Poliacrilato de sodio	20	50	20	++
4	Poliacrilato de sodio	5	170	40	++
5	Acido poliacrílico	20	18	10	++
6	87 AA-NH ₄ , 13 AN	10	130	20	++
7	64 AA-NH ₄ , 36 AN	10	130	20	++
8	52 AA-NH ₄ , 48 AN	10	-	20	++
9	56 AE, 34 AM-NH ₄ 10 AA-NH ₄	5	-	80	++
10	56 AE, 34 AM, 10 AA (dispersión en agua)	25	-	40	++
11	75 AE, 20 AA-NH ₄ , 5 AD	10	-	100	++
12	75 AE-20 AA, 5 AD (dis- persión en agua)	30	-	33	++
13	50 AA, 50 AM	20	-	25	++
14	90 AME, 10 AA-NH ₄	10	-	100	+
15	95 AME, 5 AA-NH ₄	10	-	100	-

NOTA: significado de las abreviaturas utilizadas en la tabla:

AA = ácido acrílico

AM = ácido metacrílico

AE = acrilato de etilo

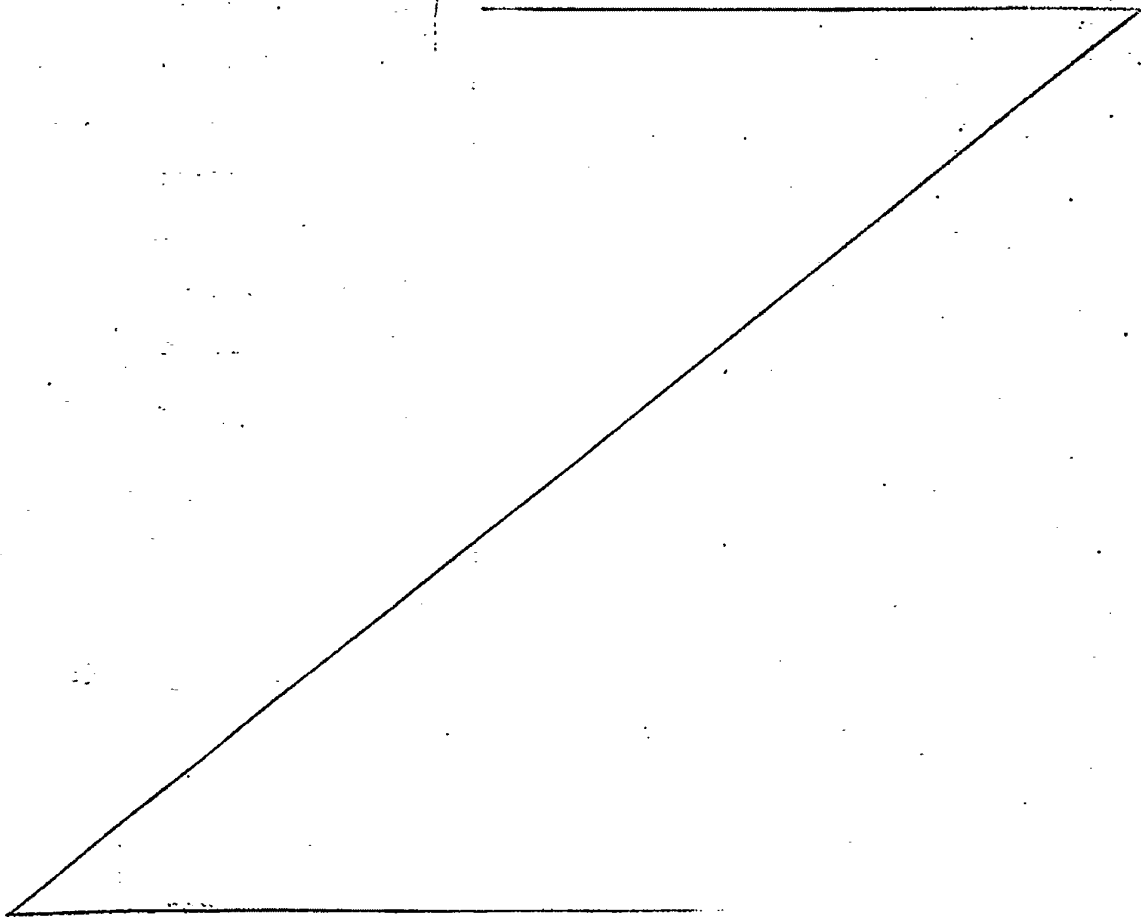
T A B L A (continuación)

AD = acrilamida

AN = acrilonitrilo

AME = acrilato de metilo

- ++) floculación con clarificación completa de la fase acuosa
- +) floculación con muy ligera turbidez residual de la fase acuosa
-) floculación incompleta sin clarificación de la fase acuosa
- x) la cantidad añadida se refiere a la solución o dispersión acuosa de los polímeros a la concentración indicada.



N O T A

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-
das son susceptibles de modificaciones de detalle en cuan-
to no alteren su principio fundamental, siendo lo que cons-
tituye la esencia del referido invento y por lo que se so-
licita Patente de Invención por 10 años en España, sobre :
10 PROCEDIMIENTO PARA PURIFICAR LAS AGUAS RESIDUALES FORMADAS EN LA OBTENCION DE POLIMEROS EN PERLAS DE ESTIRENO ; carac-
terizándose por lo siguiente:

15 1.- Procedimiento para purificar las aguas residuales formadas en la obtención de polímeros en perlas de estire-
no, en presencia de polímeros de la vinilpirrolidona como
estabilizante de suspensión, caracterizado porque, a 100
partes de las aguas residuales, se añaden de 0,05 a 5,0 par-
tes, más especialmente de 0,1 a 3,0 partes, de compuestos
macromoleculares solubles o dispersables en agua que contie-
ne al menos 10 % en peso de ácido acrílico en estado poli-
20 merizado o sus sales alcalinas o de amonio y se regula el
pH a un valor inferior a 3 por adición de ácidos minerales.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque se añade ácido poliacrílico.

25 3.- Procedimiento para purificar las aguas residua-
les formadas en la obtención de polímeros en perlas de es-
tireno, tal y como queda sustancialmente descrito en la pre-
sente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

30 Madrid, 20 de Abril de 1977.
BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ACEBO Y MOJER
Calle Elvador L. Gato Fernández