

U.S. Serial 516.716
P.D. 5600-457Sp
EX-US-II

nº 438.150

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

ALLIED CHEMICAL CORPORATION

entidad norteamericana, domiciliada en
P.O. Box 1057R, Morristown, New Jersey
07960, U.S.A., relativa a:

**"METODO DE ESTABILIZAR EL TRIOXIDO DE AZU
FRE LIQUIDO"**

Inventores: Anthony William Yedis, Frank Joseph
Kremers y Karol Kreger Lintern

Prioridad : Solicitud de patente en U.S.A. nº
516.716 de fecha 21 octubre 1974.

Int. Cl.:	CO1B

MEMORIA DESCRIPTIVA

Antecedentes de la invención

5. Esta invención se refiere a la estabilización del trióxido de azufre líquido y particularmente a la estabilización de un trióxido de azufre líquido que contiene pequeñas cantidades de H_2SO_4 . - - - - -

10. A temperatura ambiente, el trióxido de azufre líquido polimeriza en distintos grados. Tres modificaciones de SO_3 generalmente reconocidas funden aproximadamente a 17°C, 32,5°C y 62°C respectivamente. Al reposar a temperaturas por debajo de unos 27°C, en presencia de cantidades incluso pequeñas de humedad, la forma que funde a unos 17°C polimeriza rápidamente a las formas de punto de fusión más elevado. La masa pronto se solidifica y debe fundirse a 15. temperaturas de hasta 100°C, normalmente bajo presiones peligrosamente elevadas. - - - - -

20. En muchos procesos industriales, es altamente deseable usar el SO_3 en su forma más fuerte. No obstante, las características arriba citadas del trióxido de azufre líquido crean grandes inconvenientes con respecto al almacenamiento, envío y uso de tal material. Si bien, por ejemplo, podría enviarse el trióxido de azufre líquido en bidones equipados

- con serpentines de calefacción, queda implicado el problema de suministrar una forma relativamente costosa de recipiente. Además, dado que la transferencia térmica a través de un material sólido es pobre, el trióxido de azufre solidificado en el recipiente puede ser fundido por el usuario sólo con considerables dificultades. Además, de este inconveniente, después de periodos relativamente largos de reposo, una gran parte del trióxido de azufre líquido habrá polimerizado a las formas de punto de fusión más elevado en cuyo caso la fusión completa podrá efectuarse sólo mediante calentamiento a elevadas temperaturas bajo una presión considerable. - - - - -
- 5.
- 10.

- Se han añadido distintos materiales al trióxido de azufre líquido para evitar la formación de polímeros sólidos. Si bien se ha utilizado el trióxido de boro comercialmente con éxito como estabilizante, deja un residuo sólido después de la vaporización del producto líquido estabilizado. Además, el producto requiere un tratamiento posterior con presión para una estabilización efectiva. El uso de la trimetoxiboroxina o el borato metílico da un producto que deja un residuo gomoso o viscoso que no fluye después de la vaporización. Tales residuos se adhieren a las paredes del vaporizador, obligando a una limpieza periódica del vaporizador, p. ej. lavado con agua, y un secado subsiguiente cuidadoso para evitar la indeseable introducción de agua en el trióxido de azufre líquido. El uso de siloxanos poliméricos metilo o metoxi substituidos es
- 15.
- 20.
- 25.

- efectivo también y da un residuo líquido después de la evaporación. Desgraciadamente, no obstante, tales siloxanos tienen una tolerancia relativamente baja frente al H_2SO_4 y se requieren cantidades relativamente grandes de tales siloxanos, del orden de un 0,5% en peso, para estabilizar el trióxido de azufre que contiene H_2SO_4 en una cantidad de aproximadamente el 0,1% en peso. Ello es indeseable desde un punto de vista comercial, ya que estos siloxanos son bastante caros. El uso del dimetilsulfato, si bien da un producto que deja un residuo líquido fluido después de la vaporización, deja de estabilizar el trióxido de azufre líquido que contenga hasta un 0,01% de H_2SO_4 (equivalente a un 0,002% H_2O) y a menudo deja de estabilizar completamente el trióxido de azufre líquido anhidro. El uso de una combinación de compuesto de boro y dimetilsulfato es muy efectivo para estabilizar el trióxido de azufre líquido. No obstante, el dimetilsulfato es altamente tóxico y sospechoso de ser carcinógeno de modo que es de desear evitar su uso. - - - - -
20. Por lo tanto, hay una distinta necesidad en la técnica para el desarrollo de estabilizadores para el trióxido de azufre líquido que den un producto que deje un residuo líquido fluido después de vaporización, no requiera un tratamiento posterior a presión para una estabilización efectiva, tenga una buena tolerancia a la humedad, tenga una toxicidad relativamente baja y que sea de coste relativamente bajo. - - - - -
- 25.

Una finalidad de esta invención es proporcionar formas estabilizadas del trióxido de azufre líquido que no polimericen en grado substancial y que permanezcan líquidas a temperatura ambiente. - - - - -

5. Otra finalidad de la invención es proporcionar agentes estabilizantes que tengan una elevada tolerancia a la humedad, o sea, que sean efectivas para estabilizar el trióxido de azufre líquido que contenga pequeñas cantidades de ácido sulfúrico. - - - - -

10. Es otra finalidad de la invención proporcionar agentes estabilizantes que den como resultado un producto que no requiera un tratamiento a presión subsiguiente para efectuar la estabilización. - - - - -

Otra finalidad de la invención es proporcionar agentes estabilizantes que dejen un residuo líquido fluido después de vaporización del trióxido de azufre líquido estabilizado y que tengan una toxicidad relativamente baja.-

15.

Resumen de la invención

Según la invención, puede estabilizarse el trióxido de azufre líquido incorporando en el mismo una combinación estabilizante que comprende (1) un polímero de siloxa no normalmente líquido substituido por un radical escogido del grupo consistente en metilo y metoxi en que todas las valencias de silicio no ocupadas por dicho radical están satisfechas por hidrógeno, en una cantidad de al menos 0,01%

20.

25.

- en peso del trióxido de azufre y (2) un éster metílico de un ácido de boro, en una cantidad de al menos aproximadamente el 0,01% en peso, siendo la relación en peso del polímero de siloxano respecto al éster metílico de aproximadamente 1:1 aproximadamente a 10:1. - - - - -
- 5.

Descripción detallada de la invención y de las realizaciones preferidas

- Puede obtenerse de cualquier fuente el trióxido de azufre líquido que se ha de estabilizar. Por ejemplo, puede obtenerse el SO_3 líquido comercialmente destilando por ejemplo un 30% de glicol en condiciones que eviten la evaporización de H_2SO_4 y condensando el SO_3 a una temperatura de por ejemplo 20-30°C, a cuya temperatura el trióxido de azufre líquido tiene una tensión del vapor suficientemente baja. De modo parecido, puede obtenerse el trióxido de azufre líquido del SO_3 , al 10% por ejemplo, seco y libre de neblina que sale de una operación de oxidación catalítica de SO_2 comprimiendo el gas aproximadamente a 150-170 libras/pulgada² (aproximadamente 11,1 a 11,9 kg/cm²) y enfriando el gas comprimido a 20-25°C, en cuales condiciones aproximadamente un 70% del SO_3 puede licuarse y recuperarse como trióxido de azufre líquido. El trióxido de azufre líquido así producido suele contener aproximadamente un 0,01% a un 0,1% de H_2SO_4 pero puede contener hasta 0,2% de H_2SO_4 . Si bien la invención se refiere particularmente a la estabilización de tales formas comerciales del trióxido de azufre líquido, puede aplicarse a la estabilización del tri
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

óxido de azufre líquido totalmente anhidro o el trióxido de azufre líquido que contiene hasta aproximadamente el 1,0% de H₂SO₄. - - - - -

5. Los polímeros de siloxano que se utilizan en la presente invención son los que se describen en la patente estadounidense 2.716.594 concedida el 30 de agosto de 1955. Comprenden las formas poliméricas metiladas o metoxiladas de siloxano o disiloxano, caracterizados por el núcleo (Si-O)_nSi, donde n es 1 ó más y los enlaces de valencia de los átomos de silicio no satisfechos por los grupos metilo o metoxi están satisfechos por hidrógeno. Los polímeros de siloxano apropiados para su uso en las composiciones de la presente invención tienen una viscosidad inferior a unas 12500 cps. a 25°C, preferentemente inferior a unos 1000 cps a 25°C. - - - - -
- 10.
- 15.

Los polímeros de siloxano apropiados incluyen aquellos que tienen la fórmula general: - - - - -



20. donde n es entre 1 y unos 900 y R', R'' y R''' son grupos de metilo o metoxi o hidrógeno. Estos polímeros de siloxano de cadena recta contienen preferentemente de 1,0 a 1,5 grupos de metilo por átomo de silicio en la molécula. - - - - -

Un segundo grupo de polímeros de siloxano capaces de utilizarse es el que abarca los compuestos cíclicos

$(R'R''SiO)_n$ donde n es entre 3 y unos 900. R' y R'' pueden ser bien hidrógeno o bien un grupo metilo o metoxi. - - - -

5. Otros polímeros de siloxano caracterizados por distintos enlaces cíclicos y lineales y/o reticulaciones e combinaciones de los mismos también entran dentro del alcance de esta invención. - - - - -

10. Los polisiloxanos metílicos y, en particular, los siloxanos dimetílicos bloqueados terminalmente con trimetilo, bien individualmente o bien en mezclas, son muy efectivos. - - - - -

Los polímeros líquidos de siloxano dimetílicos bloqueados terminalmente con trimetilo altamente efectivos incluyen fluidos que tienen propiedades físicas dentro de las siguientes gamas: - - - - -

<u>Viscosidad</u> <u>Centistokes a 25°C</u>	<u>Peso molecular</u> <u>aproximado</u>	<u>Gravedad específica</u> <u>25°C/25°C</u>
10	1.100	0,945
20	2.000	0,955
100	6.400	0,670
500	18.000	0,973
1.000	25.000	0,973
10.000	57.000	0,973

15. Los ésteres metílicos de los ácidos de boro incluyen el borato metílico y la trimetoxiboroxina, compuestas

disponibles en el comercio, que se prefieren a los efectos de la presente invención. - - - - -

5. Las cantidades de polímero de siloxano y éster metílico de un ácido de boro utilizadas dependen principalmente del grado de estabilización deseado y la cantidad de agua presente en el material. En general, cuanto mayor la cantidad de estabilizante añadida, mayor es el efecto estabilizante del mismo; y, considerando el trióxido de azufre anhídrido como punto de partida, cuando mayor la cantidad de agua, mayor es la tendencia a que se formen los polímeros de SO_3 y mayor será la cantidad de estabilizante requerida para efectuar un grado dado de estabilización. - - - - -

10. La cantidad de polímero de siloxano utilizada es al menos aproximadamente el 0,01% hasta el 1,0% ó más en peso del trióxido de azufre, siendo la cantidad preferida de un 0,05 a un 0,2% en peso del trióxido de azufre. La cantidad de éster metílico de un ácido de boro utilizada es al menos de aproximadamente un 0,0% hasta un 0,5% ó más en peso del trióxido de azufre y preferentemente es de un 0,02 o un 0,1% en peso del trióxido de azufre. Además para realizar los deseados resultados de esta invención, la relación en peso entre el polímero de siloxano y el éster metílico debe ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1. Cuando se utilizan las cantidades preferidas del polímero del siloxano y del éster metílico, las relaciones de polímero de siloxano a éster metílico de aproximadamente 1:1 a 3:1 son deseables. - - - - -

El polímero de siloxano y el éster metílico de un ácido de boro contribuyen cada uno en general a la estabilización del trióxido de azufre líquido. El polímero de siloxano cuando se utiliza solo, no estabiliza efectivamente el trióxido de azufre líquido que contiene normalmente pequeñas cantidades de humedad. La adición del éster metílico de un acero de boro al polímero de siloxano, no obstante, imparte una tolerancia frente a la humedad al sistema. Además, era sorprendente encontrar que el uso combinado del polímero de siloxano junto con el éster metílico dió como resultado un residuo líquido de fácil manipulación, en vez de un residuo sólido o semisólido gomoso. - - - - -

Si bien el tratamiento a presión subsiguiente puede mejorar la estabilidad del producto de trióxido de azufre, el tratamiento es innecesario para obtener un trióxido de azufre efectivamente estabilizado. Dicho tratamiento a presión, cuando se usa, puede realizarse a temperaturas de 60 a 100°C durante un período de unas 2 a 10 horas. - -

El estabilizante puede añadirse de cualquier manera conocida. Por ejemplo, puede añadirse directamente al trióxido de azufre líquido y disolverse con agitación. Alternativamente, puede condensarse trióxido de azufre en vapor en un recipiente cerrado en el cual se ha colocado anteriormente el estabilizante. - - - - -

El SO_2 líquido estabilizado por el procedimiento de esta invención permanece perfectamente líquido a tempe-

ratura ambiente, incluso después de largos períodos de almacenamiento. Si se congela, forma un sólido que como cuando se descongela a temperatura ambiente, vuelve a licuar. Además, cuando se vaporiza el SO_3 estabilizado, deja un residuo líquido fluido que puede vaciarse fácilmente del vaporizador. - - - - -

5.

Los siguientes ejemplos ilustran la realización de la invención y exponen la mejor manera prevista en la actualidad para su realización, dándose las partes en peso. - -

10.

Ejemplos 1-6

En los ensayos expuestos en la Tabla 1 abajo, se mezcla el trióxido de azufre líquido con un polímero de siloxano dimetilico terminalmente bloqueado con trimetilo de una viscosidad de 100 centistokes (SILICONA) y borato trimetilico $(\text{CH}_3)_3\text{BO}_3$ (MB) o trimetoxiborosina $(\text{CH}_3\text{BO}_2)_3$ (TMS), se colocan las muestras en ampollas que se cierran para excluir contaminación por humedad exterior, Se congelan las muestras a 5°C y se descongelan a temperatura ambiente durante 3 ciclos. En cada ejemplo, se evapora una parte de la muestra para determinar la consistencia del residuo. - - -

15.

20.

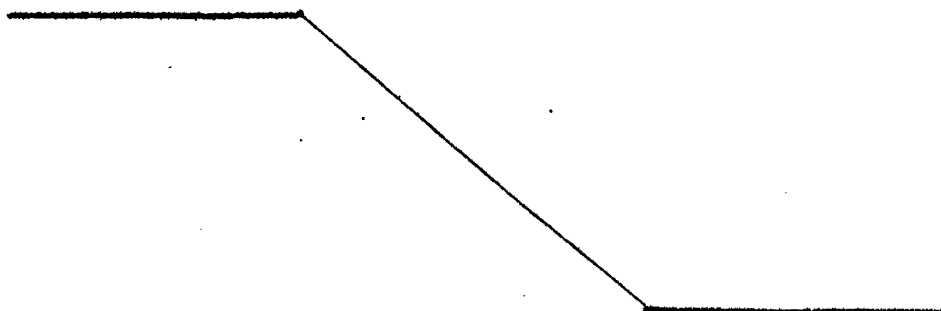


TABLA 1

<u>Peso %</u> <u>MB</u>	<u>Peso %</u> <u>TMB</u>	<u>Peso %</u> <u>Silicona</u>	<u>Peso %</u> <u>H₂SO₄</u>	<u>Porcentaje polimerización</u> <u>en ciclos de congelación</u> <u>y descongelación</u>			<u>Residuo</u>
				<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	
0,05		0,10	0,05	0	0	0	Líquido
0,05		0,10	0,10	0	(perdido)		Líquido
0,0625		0,125	0,10	0	0	0	Líquido
	0,12	0,12	0,10	0*	0*	0*	Líquido
	0,05	0,20	0,10	0*	0*	0*	Líquido
	0,025	0,10	0,10	0*	0*	0*	Líquido

*Se funde en masa para formar un líquido transparente, pero se observa un pequeño crecimiento de cristales transparentes de SO₂ en las paredes de la ampolla.

Los ejemplos 1, 2 y 3 ilustran la sorprendente eficacia del estabilizante de polímero de siloxano/borato trimetílico en combinación en comparación con la combinación de polímero de siloxano/trimetoxiboroxina, en el sentido de que aquella combinación no deja trazas de cristales de polímero de SO₂ en las paredes de la ampolla, mientras que esta última combinación, si bien altamente efectiva, deja una pequeña cantidad de cristales transparentes de SO₂ en las paredes de la ampolla. Por lo tanto en el boro trimetílico es un componente preferido de estabilizante a los efectos de la presente invención. - - - - -

Pruebas comparativas 1-4

Se repite el procedimiento de los ejemplos 1-6 uti

lixando el borato trimetílico (MB) y la trimetoxiberoxina (TMB), estabilizantes únicos. Se resumen los resultados en la tabla 2 a continuación. - - - - -

TABLA 2

Prueba nº	Peso% MB	Peso% TMB	Peso% H ₂ SO ₃	Porcentaje de polimerización en ciclos de congelación-descongelación			Residuo
				1	2	3	
1		0,054	0,10	0,3	3	5	Sólido
2		0,10	0,10	0	Tr.	Tr.	Sólido
3	0,15		0,15	0	0	0	Sólido
4	0,15		0,10	0	0	0	Sólido

5. Los resultados de la Tabla 2 ilustran que si bien cada uno de los estabilizantes utilizado estabiliza efectivamente el trióxido de azufre contra la polimerización, cada uno deja un residuo sólido altamente indeseable. - - - - -

Pruebas comparativas 5-10

10. Se repite el procedimiento de los ejemplos 1-6, utilizando el estabilizante de polisiloxano utilizado en los ejemplos 1-6 como estabilizante único. Se resumen los resultados en la Tabla 3 a continuación. - - - - -

TABLA 3

Peso% SILICONA añadida	Peso% H ₂ SO ₄	Porcentaje polimerización en ciclos de congelación-descongelación			Residuo
		1	2	3	
0,051	0,045	100	-	-	Líquido
0,050	0,043	100	-	-	Líquido

TABLA 3 (continuación)

0,15	0,05	0	0	0 Líquido
0,15	0,10	Tr.	70	- Líquido
0,50	0,10	0	0	0 Líquido

Los datos de la tabla 3 ilustran que los polisilo-
xanos como estabilizantes para el trióxido de azufre son muy
sensibles a la presencia de incluso cantidades menores de
H₂SO₄. - - - - -

5. Cuando se utilizan otras combinaciones estabilizan-
tes de polisiloxanos y ésteres metílicos de un ácido de be-
re dentro del campo de la presente invención en lugar de
las utilizadas en los presentes ejemplos, en las cantida-
des previstas en la presente invención, se obtienen resul-
tados similares o sea, se estabiliza efectivamente el
10. trióxido de azufre contra la polimerización y se obtiene
un residuo líquido deseable al evaporarse el trióxido de
azufre. - - - - -

15. Dado que varios cambios y modificaciones pueden ha-
cerse en la realización de la invención sin separarse del
espíritu y las características esenciales de la misma, la
intención es que toda la materia contenida en la descrip-
ción que antecede sea interpretada únicamente a título de
ilustración, quedándose limitada la invención únicamente
20. por el alcance de las reivindicaciones anexas. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España,

sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

REIVINDICACIONES

5. 1.- Método de estabilizar el trióxido de azufre líquido, caracterizado porque comprende añadir directamente al trióxido de azufre líquido y disolver en el mismo por agitación una combinación estabilizante que comprende (1) un polímero de siloxano normalmente líquido substituído por un radical escogido del grupo consistente en metilo y metoxi en que todas las valencias de silicio no ocupadas por dicho radical están ocupadas por hidrógeno, en una cantidad de al menos un 0,01% en peso del trióxido de azufre y (2) un éster metílico de un ácido de boro, 10. en una cantidad de al menos 0,01% en peso, siendo la proporción en peso del polímero de siloxano respecto al éster metílico de aproximadamente 1:1 aproximadamente 10:1. - - - - -

15. 2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el trióxido de azufre líquido contiene al menos aproximadamente un 0,01% de H₂SO₃. - - - - -

3.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de siloxano tiene la fórmula - - - - -



20. donde R', R'' y R''' se escogen del grupo consistente en metilo, metoxi e hidrógeno y n es un entero de 1 a aproximadamente 900.

4.- Método según la reivindicación 3, caracterizado porque el éster metílico de un ácido de boro es el borato trimetf.

lico. -----

5.- Método según la reivindicación 3, caracterizado porque el éster metílico de un ácido de boro es la trimetoxiboroxina. -----

5.

6.- "MÉTODO DE ESTABILIZAR EL TRIOXIDO DE AZUFRE LIQUIDO". -----

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de dieciséis hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 3 JUN. 1975
P.A. M. GURELL SUÑOL



ngi.