

443.802

23 DIC. 1975

P.- 61.959
08-19-0578A SP

INT. COFC

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de MONSANTO COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri
63166, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION Y REUTILIZACION DE INHIBIDORES
DE DINITROFENOL A PARTIR DE ALQUITRAN DE ESTIRENO"

12 ENE. 1977.

COLOMBIA

La presente invención se refiere a la inhibición de la polimerización de compuestos aromáticos monómeros durante la destilación de los mismos. Más particularmente, se refiere a la recuperación y reutilización de compuestos de dinitrofenol empleados para inhibir la polimerización del estireno durante la destilación.

5

Los compuestos vinil-aromáticos, tales como el estireno, sus homólogos y análogos, tienden a polimerizarse al dejarlos en reposo a las temperaturas ordinarias y particularmente cuando se someten a temperaturas altas. La concentración y purificación de estos monómeros se efectúan ordinariamente por destilación o fraccionamiento y en estas operaciones puede encontrarse dificultad considerable debido a la formación de polímero. El polímero puede depositarse sobre las superficies del equipo y se acumula en tal proporción que la destilación tiene que interrumpirse a intervalos frecuentes para limpiar el equipo. Además del hecho de que esto podría dar como resultado pérdidas sustanciales del monómero, los retrasos en la producción causados por la necesidad de separar el polímero formado podrían constituir también un factor importante de costes. De acuerdo con ello, es esencial evitar la polimerización prematura, y en la práctica común esto se hace mediante el empleo de un inhibidor de polimerización durante el tratamiento de los monómeros tales como el estireno por destilación y fraccionamiento.

10

15

20

25

Se sabe que un gran número de compuestos químicos son efectivos para empleo como inhibidores de polimerización para los compuestos vinil-aromáticos, y en particular, para el estireno. En su libro "Styrene, Its Polymers, Copolymers and Derivatives" Parte I, pág. 262, Boundy y

Boyer describen que los orto-nitrofenoles son retardadores muy satisfactorios de la polimerización a temperaturas altas. S.G. Foord, J. Chem. Soc. 48, 56 (1940), en un estudio de un gran número de inhibidores de polimerización ensayados con estireno, informa que un grupo nitro en un compuesto aromático proporciona una fuerte retardación de la polimerización, dos grupos nitro producen un efecto inhibitor más fuerte, y tres grupos nitro, un efecto todavía más fuerte. Así, el uso de dinitrofenoles para prevenir la polimerización del estireno durante la destilación es bien conocido en la técnica.

En el transcurso del tratamiento o de la purificación del estireno utilizando tales inhibidores, ciertas cantidades del inhibidor se acumulan normalmente en los residuos de alambique de la columna de estireno producto, a los que se hace referencia normalmente como alquitrán o alquitranes de estireno y que se eliminan como material de desecho, usualmente por combustión. Los compuestos fenólicos son, sin embargo, suficientemente costosos para justificar su recuperación para volver a ser utilizados. De acuerdo con ello, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para la recuperación de inhibidores de dinitrofenol utilizados en la destilación del estireno en una forma adecuada para su reutilización en el sistema de purificación del estireno. De hecho, el método de recuperación de la presente invención proporciona una solución de inhibidores de dinitrofenol que es más efectiva que los dinitrofenoles comerciales empleados ordinariamente para retardar la polimerización durante la destilación del estireno. Otros objetos y ventajas de la invención resultarán evidentes a partir de la descrip-

ción de la misma que sigue.

De acuerdo con la invención, se proporciona un procedimiento para la recuperación y reutilización de inhibidores de dinitrofenol a partir de alquitrán de estireno, que comprende las etapas de: (1) poner íntimamente en contacto alquitrán de estireno que contiene inhibidor de dinitrofenol con una solución acuosa del hidróxido de un metal alcalino o amoníaco mientras que se controla el pH de la fase acuosa entre 5 y 10; (2) separar las fases resultantes; (3) poner en contacto íntimamente la fase acuosa separada simultáneamente con un ácido mineral y un disolvente orgánico mientras que se controla la fase acuosa a un pH inferior a 3; (4) recuperar la fase orgánica que contiene sustancialmente la totalidad del dinitrofenol disuelto en ella, y (5) recircular dicha fase orgánica a un punto adecuado en el sistema de destilación o purificación. En la realización preferida de la invención, el disolvente orgánico empleado en la Etapa 3 es, o bien etilbenceno, o una denominada "mezcla deshidrogenada" que para los fines de esta memoria descriptiva y de las reivindicaciones adjuntas a la misma se define como la mezcla obtenida cuando se somete etilbenceno a deshidrogenación para producir estireno, la cual está constituida esencialmente por una mezcla de estireno, etilbenceno, tolueno y benceno. El uso de este disolvente particular proporciona una solución recuperada del inhibidor de dinitrofenol que puede recircularse directamente a cualquiera de varios puntos en un sistema de purificación de estireno sin la introducción de materiales extraños en el sistema.

En otra realización de la invención, puede emplearse amoníaco

gaseoso para tratar el alquitrán de estireno en el procedimiento de recuperación de la presente invención en lugar de hidróxido de amonio acuoso. En este modo de operación, los dinitrofenoles contenidos en el alquitrán se precipitarán en forma de sales sólidas que pueden separarse de la
5 mezcla por técnicas convencionales de filtración, centrifugación, etc. Para su reutilización, las sales precipitadas se acidificarían después y se tomarían en un disolvente orgánico tal como mezcla deshidrogenada o etilbenceno. Las operaciones implicadas en la utilización de este método son algo más difíciles desde el punto de vista de la manipulación de los
10 materiales, y por ello el método preferido es aquél en el que se emplean agentes de tratamiento acuosos.

En la primera etapa del procedimiento, el alquitrán de estireno que contiene pequeñas cantidades de un inhibidor de dinitrofenol se pone en contacto con una solución acuosa alcalina. Soluciones acuosas
15 adecuadas para la reutilización son las de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio y análogos o hidróxido de amonio. El producto preferido para su empleo es el hidróxido de sodio. La concentración de la solución empleada es la requerida para proporcionar una proporción de H_2O /alquitrán en volumen que tenga cualquier valor comprendido entre
20 1:10 y 10:1. Preferiblemente, la proporción agua/alquitrán se mantiene entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 1:3. Aún cuando el pH de esta etapa puede controlarse dentro del intervalo de 5 a 10, se prefiere un intervalo de pH entre 7 y 9. La temperatura a la que se efectúa el contacto no es crítica y puede tener cualquier valor comprendido entre la
25 temperatura ambiente ($25^{\circ}C$) y aproximadamente $100^{\circ}C$. Preferiblemente, se

emplean temperaturas desde aproximadamente 70° a aproximadamente 95°C, dado que la separación de fases se facilita a estas temperaturas.

5 La separación de las dos fases en la Etapa 2 puede efectuarse de cualquier manera convencional tal como por sedimentación y decantación de la capa de alquitrán superior y vaciado de la capa acuosa, centrifugación de la mezcla, etc. El alquitrán separado puede, si se desea emplearse como combustible o utilizarse para otros fines adecuados.

10 En el tratamiento de la fase acuosa en la Etapa 3, es importante que el ácido y el disolvente orgánico se añadan simultáneamente. De lo contrario, se presentarán problemas debidos a la precipitación. Pueden utilizarse ácidos minerales tales como HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ y análogos, siendo preferido H₂SO₄. La cantidad de ácido añadida es tal que se mantenga el pH de la fase acuosa en un valor menor que 3 y preferiblemente menor que 1.

15 El disolvente orgánico empleado en la Etapa 3 puede ser cualquier disolvente que disuelva los dinitrofenoles y que sea compatible con el sistema de destilación o purificación del estireno. Sin embargo, el procedimiento es sumamente satisfactorio y eficiente como se explica arriba cuando se emplea etilbenceno o mezcla deshidrogenada como disolvente en esta etapa. La proporción en volumen de disolvente empleado a fase acuosa que se está tratando es de aproximadamente 1:10 a 10:1, y preferiblemente la proporción en volumen de disolvente a fase acuosa es de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:1. La temperatura a la que se lleva a cabo la Etapa 3 no es crítica. La operación preferida se realiza
20 a temperaturas bajas, esto es, por debajo de 60°C, ya que esto da como
25

resultado que queden cantidades reducidas de dinitrofenoles en el agua residual.

5 Después de la separación de las fases acuosa y orgánica procedente de la Etapa 3 y antes de recircular la fase orgánica, dicha fase orgánica puede lavarse con agua una o más veces y secarse para eliminar cualesquiera trazas residuales de ácido. El agua de lavado puede utilizarse luego como complemento para diluir el álcali concentrado a la concentración deseada para uso en la Etapa 1.

10 El procedimiento, que puede llevarse a cabo sobre una base continua o por cargas, se ilustra en los ejemplos que siguen, los cuales, sin embargo, no deben considerarse como limitantes del mismo en manera alguna excepto como venga limitado aquél en las reivindicaciones adjuntas.

15

EJEMPLO 1

20 Se empleó un matraz de 1 litro, de fondo redondo y provisto de dos bocas, con placas de desviación instaladas para proporcionar una agitación completa y con una salida de rebosamiento, como recipiente de contacto. Se introdujo continuamente alquitrán de estireno obtenido como corriente de colas en una columna de destilación para recuperación de estireno operada en una instalación comercial y que contenía 1,63% en peso de dinitrofenol, a un ritmo de 39,3 gramos por minuto en el recipiente de contacto, y se cargó también continuamente hidróxido de sodio 25 acuoso al 1,25% a un ritmo de 11,2 gramos por minuto. La temperatura

del recipiente de contacto se mantuvo entre 87 y 89°C, y el pH de la fase acuosa era aproximadamente 8,2.

5 La corriente efluente del recipiente de contacto rebosaba continuamente a un separador, en el que se decantaba continuamente la capa superior de alquitrán. La fase acuosa se bombeó continuamente a un
10 segundo recipiente de contacto similar al primero, junto con 37,7 gramos por minuto de una mezcla deshidrogenada constituida por estireno, etilbenceno, tolueno y benceno, en el que se introdujo simultáneamente y de modo continuo HCl al 18% a un ritmo de 1,5 gramos por minuto. La
15 temperatura de la mezcla durante la agitación en el segundo recipiente de contacto era aproximadamente 35°C, y el pH de la fase acuosa en el segundo recipiente de contacto era 1,1. La mezcla rebosaba continuamente a un segundo separador, separándose continuamente la capa orgánica y bombeándose continuamente la capa acuosa a los servicios de eliminación
20 de residuos. El agua residual descargada del sistema contenía 0,014% de dinitrofenol, mientras que la capa orgánica contenía 1,6% de dinitrofenol. Esto representa un 95,6% de recuperación del dinitrofenol. La capa orgánica constituye una solución adecuada del dinitrofenol para empleo directamente como inhibidor en la destilación de una mezcla deshidrogenada de etilbenceno para la recuperación del estireno contenido en la misma.

EJEMPLO 2

25 Se introdujo alquitrán de estireno (213,3 g), que contenía

3,84% de 2,4-dinitrofenol (8,20 g), en un matraz Erlenmeyer de 500 ml equipado con un agitador y dispuesto sobre una placa calefactora. Se añadieron al matraz 80 ml de NaOH acuosa al 2,5% con calentamiento y agitación enérgica. Se llevó la temperatura a 90°C, teniendo la mezcla agitada un pH de 8,1. La mezcla caliente se vertió en un embudo de separación calentado y se dejó que se separase en dos fases líquidas.

La capa acuosa (fondo) se vertió y se introdujo en un matraz Erlenmeyer de 500 ml. Aproximadamente 190 ml de la mezcla deshidrogenada definida arriba se añadieron al matraz mientras que se introducían 13,1 g de HCl al 18% lentamente y simultáneamente para ajustar el pH de la mezcla agitada a aproximadamente 1,5. El contenido del matraz se transfirió a un embudo de separación en el que se dejó que la mezcla se decantase en dos fases líquidas. La fase acuosa se vertió y se desechó. La capa de disolvente pesaba 179,2 g, y por análisis se encontró que contenía 4,45% de 2,4-dinitrofenol, lo que representaba una recuperación de este compuesto inhibidor de 97,2%.

EJEMPLO 3

Una mezcla resultante de la deshidrogenación de etilbenceno constituida por estireno, tolueno, benceno y etilbenceno sin reaccionar, y que contenía 2,4-dinitrofenol de calidad técnica en una cantidad de aproximadamente 2090 partes en peso por millón de partes del estireno contenido en la misma, se introdujo continuamente en una columna de destilación de laboratorio capaz de separar etilbenceno de estireno para

producir una fracción de estireno que contenía un mínimo de 99,6% de estireno (sobre una base exenta de polímero). La columna se hizo funcionar a una presión en cabeza de 414 mm Hg, lo que dió como resultado una temperatura de las colas de la columna de aproximadamente 131°C. El nivel en el colector de la columna se mantuvo de tal modo que proporcionase un tiempo de permanencia medio del estireno en la columna de 60 minutos. Después de dejar que el sistema alcanzase el equilibrio, se recogieron muestras de la fracción de colas de la columna para determinación de su contenido en polímero.

Se realizaron determinaciones de polímero por evaporación de las muestras a una presión de aproximadamente 1 mm de Hg y a 50°C, y pesada de los residuos hasta alcanzar un peso constante. Los residuos del material de alimentación se determinaron del mismo modo y se corrigieron por su contenido de estireno. La producción neta de polímero determinada por diferencia era de 0,67 g de polímero/100 g de estireno producidos.

Se repitió la operación anterior, excepto que el 2,4-dinitrofenol añadido a la mezcla deshidrogenada era dinitrofenol recuperado a partir de alquitrán de estireno, esto es, la solución de dinitrofenol obtenida como resultado de la operación de un sistema de recuperación continuo tal como el que se describe en el Ejemplo 1. La mezcla alimentada a la columna de destilación contenía aproximadamente 2060 partes por millón del dinitrofenol, basadas en el contenido de estireno. La temperatura, la presión y el tiempo de permanencia en la columna de destilación eran iguales que en la operación previa. La producción

meta de polímero, determinada de la misma manera, fué 0,52 g de polímero/100 g de estireno producido, una disminución de más del 20% con respecto a la obtenida en la operación con el dinitrofenol de calidad técnica.

5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 26 de Diciembre de 1974, con el nº 536.271, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20 1ª.- Un procedimiento para la recuperación y reutilización de inhibidores de dinitrofenol a partir de alquitrán de estireno, caracterizado por las etapas de: (1) poner en contacto a una temperatura de 70º a 95ºC un alquitrán de estireno que contiene inhibidor de dinitrofenol con una solución acuosa del hidróxido de un metal alcalino o amoníaco mientras que se controla el pH de la fase acuosa entre aproximadamente 5 y 10;(2) separar las fases líquidas resultantes; (3) poner

25

5 en contacto íntimamente la fase acuosa separada simultáneamente con un ácido mineral y un disolvente orgánico para dinitrofenol mientras que se controla el pH de la fase acuosa por debajo de 3, siendo dicho disolvente orgánico en la etapa (3) etilbenceno o mezclas de etilbenceno, estireno, tolueno o benceno; (4) recuperar la fase orgánica que contiene sustancialmente la totalidad del dinitrofenol disuelto en ella, y (5) recircular dicha fase orgánica a un punto adecuado de un sistema de destilación de estireno.

10 2º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que dicho disolvente orgánico empleado en la Etapa 3 es mezcla deshidrogenada, dicho ácido mineral es ácido clorhídrico y dicho hidróxido es hidróxido de sodio.

15 3º.- Un procedimiento de la reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de que el pH de la fase acuosa de la Etapa 1 se controla entre 7 y 9.

4º.- Un procedimiento de la reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de que el pH de la fase acuosa en la Etapa 3 se controla por debajo de 1.

20 5º.- Un procedimiento para la recuperación y reutilización de inhibidores de dinitrofenol a partir de alquitrán de estireno.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de doce hojas y la presente escritas a máquina por una sola de sus caras.

23 DIC. 1975

Madrid,

P.A.

Alberto de Elizalde
Por Poder: 