

230243



230243

MEMORIA DESCRIPTIVA  
DE LA  
PATENTE DE INVENCION

que por veinte años, para España y sus Posesiones, se solicita a favor de la firma RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en OBERHAUSEN-HOLTEN (Alemania), por : "PROCEDIMIENTO PARA EL ACABADO CONTINUO DE PRODUCTOS DE REACCION DE LA POLIMERIZACION DEL ETILENO".

--o-o-o-o-o-o-o--

La polimerización de olefinas, especialmente la polimerización de etileno se realiza según un procedimiento nuevo mediante catalizadores que consisten en una mezcla de combinaciones metalorgánicas especialmente, combinaciones alquil-alumínicas, con combinaciones metalorgánicas de los grupos secundarios 4 - 6 del sistema periódico, -  
5 especialmente con combinaciones titánicas, por ejemplo tetracloruro titánico. (véanse patentes belgas 533.362 y 534.792). La polimerización se realiza a presiones relativamente bajas y a temperaturas por debajo de 100°. aproximadamente. En la mayoría de las veces se trabaja  
10 en presencia de un líquido auxiliar. Dicho líquido auxiliar tiene

230243



la misión de garantizar un movimiento suficientemente bueno de la  
mezcla de reacción hasta el final de la síntesis. Como líquido au-  
xiliar se utiliza hidrocarburos alifáticos, hidroaromáticos o aro-  
máticos alrededor del punto de ebullición de bencina y aceite Die-  
15 sel, que deben ser liberados muy cuidadosamente de todas las combi-  
naciones que contienen oxígeno, ya que las mismas estorban enorme-  
mente el desarrollo de la reacción durante la polimerización.

El producto de reacción sacado del recipiente de reacción  
en la polimerización de etileno consiste en polietileno, líquido au-  
20 xiliar y restos del catalizador. Para la obtención del polietileno  
de ésta mezcla de reacción se separa primero mecánicamente por fil-  
tración la cantidad principal del líquido auxiliar, resultando en-  
tonces una masa que contiene todavía líquido auxiliar y además impu-  
rezas por restos del catalizador.

25 Para la eliminación de los hidrocarburos así como de los  
restos del catalizador todavía adherentes a la masa de reacción una  
vez separada mecánicamente la cantidad principal del líquido auxiliar  
se ha propuesto ya un tratamiento con vapor de agua para la separa-  
ción del hidrocarburo y seguidamente un tratamiento con ácidos mine-  
30 rales para separar los restos del catalizador. Otra propuesta estaba  
formulada en el sentido de realizar el tratamiento con vapor de agua  
en presencia de agua o en presencia de alcalis diluidos. Ventajoso -  
debía ser conforme otras proposiciones realizar el tratamiento con -  
vapor de agua y ácido mineral simultáneamente o el tratamiento con  
35 vapor de agua y el tratamiento simultáneo o seguido con agua, hidro-  
xidos alcalinos acuosos o ácidos minerales bajo presión reducida. -  
Después del tratamiento con ácido o con lejía, respectivamente, debe  
lavarse neutral el producto de reacción y secarlo.

En general se anhela realizar procesos químicos en una mar-  
40 cha continua. La polimerización que se efectúa generalmente con ali-  
mentación continua en recipientes agitadores puede mantenerse median-

230243



oxígeno y humedad, y con efecto mecánico, por ejemplo en una centrífuga o un colador centrífugo, en líquido auxiliar completamente o -  
75 parcialmente libre de polietileno, el cual es reintegrado al recipiente de reacción, y en un polietileno que contiene todavía líquido auxiliar y restos del catalizador.

2ª.- Este polietileno es introducido, mediante un órgano de transporte que sirve simultáneamente para cerrar el paso al gas, por ejemplo  
80 un tornillo doble, construido de tal manera que el mismo efectúa simultáneamente el cierre del paso al gas, mediante la masa de la materia sólida transportada, en una instalación de evaporización y lavado, preferentemente en una cámara con tornillo.

3ª.- En dicha cámara es avanzado el polietileno, flotando sobre una -  
85 fase acuosa, mediante órganos de transportes, por ejemplo aletas, de tal manera, que entra siempre de nuevo en contacto íntimo con la base acuosa, siendo introducida al mismo tiempo en corrientes transversal hacia el líquido y la materia sólida una mezcla de vapor de agua y ácido mineral o lejía alcalina respectivamente, entrando dicha mezcla  
90 convenientemente por diferentes puntos de la cuba de la cámara, escapando así los restos del líquido auxiliar de hidrocarburo junto con el vapor de agua y oportunamente con los vapores ácidos por tubos de escape montados en la tapadera de la cámara, mientras que los restos del catalizador disueltos quedan en la fase acuosa ácida o fase  
95 alcalina respectivamente siendo evacuados al final del tornillo.

4ª.- El polietileno que es evacuado todavía en estado húmedo al final del tornillo mediante una presa rebosadera u otro dispositivo adecuado es llevado a uno o varios dispositivos de lavado agrupados en serie, preferentemente a tornillos, donde es lavado neutral, flotando  
100 sobre una fase acuosa, con agua que fluye en corriente transversal o contracorriente a la materia, siendo finalmente liberado de agua todavía adherente en una marcha de trabajo continua en una instalación secadora.

Las etapas del procedimiento indicados hacen posible un aca-

230243



105 bado del polietileno en una forma completamente continua. El método  
operatorio según la invención queda explicada concretamente por el  
esquema anexo, la cual es de considerar solamente como ejemplo de -  
una forma de realización determinada de acuerdo con la invención.

110 La mezcla de reacción es sacada continuamente del reactor  
de polimerización (1), pudiéndose efectuar la polimerización, como -  
queda dicho, de una manera diferente, por ejemplo en uno o varios re-  
cipientes agitadores agrupados en serie.

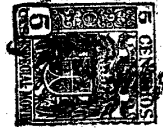
115 La mezcla de reacción sacada del reactor es separada mecá-  
nicamente en la instalación de filtración (2) en un filtrado que con-  
tiene todavía pequeñas cantidades de polietileno, volviendo a la sín-  
tesis, y en un residuo. Para la filtración se puede emplear aparatos  
generalmente conocidos, por ejemplo centrífugos que trabajan en mar-  
cha continua o como ilustramos en el esquema, los tal llamados cola-  
dores centrífugos. Toda la instalación de filtraje debe protegerse -  
120 muy cuidadosamente de oxígeno y humedad, en evitación de descomposi-  
ciones del catalizador. Tales descomposiciones del catalizador perju-  
dicarian grandemente al líquido auxiliar que vuelve a la síntesis y  
con ésto al desarrollo de la polimerización. Convenientemente se man-  
tiene una sobrepresión de etileno en protección contra la entrada de  
125 oxígeno y humedad en la instalación de filtración.

130 El residuo que queda en la instalación de filtración contie-  
ne todavía 50 % de líquido auxiliar aproximadamente y además los res-  
tos del catalizador que hay que eliminar. El mismo es transportado me-  
diante un tornillo doble (3) el cual tiene en su extremo un dispositi-  
vo de cierre hermético para el gas del aparato de filtración a la pró-  
xima cámara de evaporización dotada también de un tornillo. Este torni-  
llo que sirve simultáneamente para el transporte y para la obturación  
del gas cierra por lo tanto la atmósfera de etileno seca del aparato  
de filtración contra la atmósfera de vapor de agua de la cámara de -  
135 evaporización. Se ha demostrado aquí especialmente ventajoso el empleo



de un tornillo doble, cuyos pasos en el mismo sentido de rotación, engranan el uno en el otro con efecto de cierre, siendo previsto, para aumentar el efecto de cierre al gas en la salida de la materia sólida todavía un órgano especial; Dicho órgano puede estar constituido por casquetes de cierre de la clase de válvula montadas elásticamente y dispuestas concéntricamente hacia uno o los dos ejes de tornillos, girando ventajosamente con los mismos. Se puede formar el cierre también mediante una boquilla de cierre de material flexible, como goma o materia artificial. En este caso forma el polietileno -  
140 transportado antes de la salida del tornillo un tapón algo comprimido que ocasiona un cierre suficiente contra el gas.  
145

La masa de reacción que sale del tal llamado tornillo taponera, es conducida, como se indica en el plano, en una cámara horizontal (4) en la cual avanza, flotando sobre una fase acuosa lentamente, movida por órganos de transportes hacia el otro extremo. Preferentemente se utiliza para el transporte un tornillo doble, pudiendo girar los dos tornillos juntos en un sentido de rotación o el uno en sentido de rotación contrario al otro. Los órganos de transporte pueden formarse de distinta manera; mejor han resultado sin embargo -  
150 las aletas que arrastran la masa de reacción lentamente llevándola - siempre de nuevo en íntimo contacto con la fase acuosa que se encuentra en la cuba del tornillo. En una corriente transversal hacia la dirección del líquido y de la materia sólida se introduce, preferentemente por varios puntos de la cuba del tornillo, una mezcla de vapor de agua y de ácido mineral, respectivamente vapor de agua y lejía alcalina, en la cámara. Para tal objeto se introduce ácido mineral diluido o lejía alcalina diluida, siendo transportado dicho líquido mediante la bomba (6) desde el recipiente (5) por un recalentador tubular (7) desde arriba hacia abajo, entrando luego por el conducto (8)  
160 en la citada cámara. La temperatura de la mezcla introducida está regulada en 100°. aproximadamente., no pudiendo aplicarse temperaturas esencialmente más elevadas ya que se originan entonces fácilmente



te aglomeraciones del polietileno. Los hidrocarburos todavía adherentes a la masa de reacción son expulsados bajo el efecto del vapor de agua -  
170 saliendo junto con el vapor de agua y oportunamente con los vapores ácidos por los tubos de escape (9) montados en la tapadera de la cámara siendo condensados en el refrigerador y llevados nuevamente al recipiente (5). En dicho recipiente se separan los hidrocarburos como fase superior. La fase inferior acuosa puede aplicarse en circulación, debiéndose evitar mediante separación de una parte del ácido acuoso o lejía  
175 alcalina en circulación y por sustitución por correspondientes cantidades frescas una concentración de la fase acuosa con restos del catalizador. La fase acuosa que se encuentra en la cuba de evacuación (11) - dotada convenientemente de una presa de derrame, pasando al recipiente (5), mientras que es llevada la masa de reacción todavía húmeda al  
180 grupo de aparatos de lavado consiguiente, que preferentemente está formada también como tornillo sin fin.

Por dicho tornillo para la lavado (12) es movido el polietileno, flotando sobre la fase acuosa, lentamente de un extremo al otro  
185 siendo lavada en corriente transversal y en contracorriente con agua, trabajando dicho aparato de tal manera que son transportadas las materias sólidas mediante órganos de transporte por una cámara horizontal o aproximadamente horizontal, que está llena más o menos con el líquido para el tratamiento de la materia, siendo mezclada con dicho líquido y sometida así al tratamiento por el mismo. Simultáneamente se  
190 dá al líquido una dirección de fluencia independiente de la dirección en que avanza la materia sólida mediante el montaje de las adecuadas entradas y salidas para el líquido y la regulación del correspondiente declive del líquido. Puede ser ventajoso agrupar en serie tales tornillos de lavado, llevándose el agua para el lavado en contracorriente.  
195 La conducción en contracorriente está indicada en el esquema de forma que es llevado el agua mediante la bomba (15) desde el depósito (14) - primero a la segunda cámara para el lavado (13), fluyendo desde allí al depósito (16), del cual es sacada por la bomba (17) y llevado a la

230243



200 primera cámara para el lavado (12).

205

210

215

220

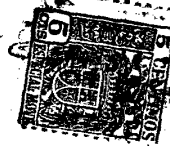
225

230

El polietileno lavado neutral en la cámara para el lavado pero todavía en estado húmedo es llevado seguidamente por un órgano de transporte, por ejemplo un tubo vibrador (18) a un aparato secador que trabaja en marcha continua. Muy ventajoso es para tal objeto el uso de un tal llamado cambiador en forma de tubo en espiral (19) en que son llevadas las materias sólidas consistentes en trozos menudos mediante una corriente de gas caliente por un tubo secador, siendo conducido la mezcla materia sólida - gas en una trayectoria en forma de espiral con admisión de calor simultáneo por la pared del tubo, siendo conducido el polietileno en tiempo extraordinariamente corto por el cambiador calentado hasta 100°. aprox. por una camisa calentada por vapor. Debido al movimiento de torsión del producto sobre la pared calentada del tubo resulta una absorción de calor por las paredes extraordinariamente intensa, la cual facilita el suministro del calor de vaporización necesaria para el secamiento con pérdida de temperatura muy reducida en poco tiempo. Debido a las bajas temperaturas para el secamiento y el corto tiempo necesario para tal fin quedan excluidos los daños al polietileno, de forma que puede trabajarse en la mayoría de los casos con aire que es aspirado por el soplador (20) y llevado a la temperatura necesaria en el precalentador de aire (21). El último no es indispensable, ya que es suministrada la mayor parte del calor de vaporización necesaria por la pared. Naturalmente se puede trabajar también con gas inerte, por ejemplo nitrógeno, que se aplica poniéndolo en circulación.

El polietileno seco es separado en el ciclón (22) de la corriente de gas, siendo recogido en el colector (23) y llevado fuera del sistema por el tornillo de evacuación (24). Como tornillo de evacuación se utiliza convenientemente un tornillo de construcción similar al tornillo de cierre (3). Naturalmente puede aplicarse también otros órganos para la evacuación con efecto de cierre contra la sali-

230243

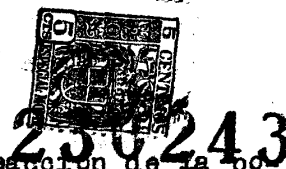


da de gas por ejemplo puede emplearse una rueda dotada de cámaras o una esclusa dotada de compuertas o válvulas.

235 El procedimiento según la invención ostenta una serie de ventajas, trabaja completamente en marcha de trabajo continua exigiendo solo un servicio muy reducido. Quedan solucionadas de una manera sencilla y garantizada por el tal llamado tornillo de cierre las dificultades de la agrupación de la atmósfera absolutamente seca y libre de aire en el aparato de filtración después de la polimerización y la atmósfera de vapor de agua en la separación del hidrocarburo y de la ceniza, evitándose así todo daño al hidrocarburo que vuelve a la polimerización, resolviéndose además el tornillo de cierre de una manera sorprendentemente sencilla y garantizada, el difícil problema del transporte del producto, que en su estado empapado de líquido tiene el vicio de pegarse y formar bóvedas. Se logra prácticamente por un cien por cien la separación de los restos del líquido auxiliar de hidrocarburo en la cámara de evaporización, teniendo lugar al mismo tiempo una eliminación amplia de ceniza, obteniéndose los contenidos de ceniza igual de reducida como en la eliminación de ceniza llevada a cabo en una marcha de trabajo no continua, a pesar del tratamiento de la masa de reacción realizada en un tiempo relativamente corto en dicho aparato de evaporización, siendo generalmente de menos de una media hora. Igual de sencillo y garantizado como la cámara de vaporización trabaja la cámara para el lavado, debiendo ser una ventaja muy especial el ahorro de dispositivos de filtración en el tratamiento por ácidos y con el lavado. Ya se ha llamado la atención a las ventajas del secamiento en un cambiador en forma de un tubo en espiral. Debido al tiempo extraordinariamente corto para el secamiento y la temperatura para el secamiento relativamente baja se evita completamente daños al polietileno.

260 - REIVINDICACIONES -

Se reivindica como de la propia y nueva invención la propiedad y explotación exclusivas de :



1.- Procedimiento para el acabado de productos de reacción de la polimerización de etileno a temperaturas por debajo de 100°. aprox. y presiones por debajo de 100 atmósferas con aplicación de catalizadores consistentes en una mezcla de combinaciones metalorgánicas, especialmente combinaciones alquil alumínicas, con combinaciones metálicas de los grupos secundarios 4-6 del sistema periódico especialmente con combinaciones titánicas, por ejemplo tetracloruro titánico, trabajándose en presencia de un líquido auxiliar, preferentemente de hidrocarburos alifáticos, hidroaromáticos o aromáticos alrededor del punto de ebullición de bencina o aceite Diesel, caracterizado porque se realiza el acabado del producto de reacción en una marcha de trabajo siendo primero separada mecánicamente la mezcla de reacción en un aparato de separación, cuidadosamente protegido contra oxígeno y humedad, por ejemplo en una centrífuga o un colador centrífugo que trabaja en una marcha de trabajo continua, en un líquido completamente o parcialmente libre de polietileno el cual es conducido nuevamente al recipiente de reacción y en un polietileno que contiene todavía líquido auxiliar y restos del catalizador.

2.- Procedimiento para el acabado continuo de productos de reacción de la polimerización del etileno, según reivindicación 1ª, caracterizado porque es llevado el polietileno mediante un órgano de transporte, por ejemplo un tornillo doble que sirve al mismo tiempo como cierre al gas formado de tal manera que se efectúa mediante la masa de la materia sólida transportada simultáneamente la obturación del gas, a una instalación de vaporización y lavado, que está constituida preferentemente por un tornillo sin fin.

3.- Procedimiento para el acabado continuo de productos de reacción de la polimerización del etileno, según reivindicación 2ª, caracterizado porque es avanzado el polietileno en la cámara de vaporización y lavado flotando sobre una fase acuosa mediante medios de transportes, por ejemplo aletas, de tal manera que siempre vuelve en contacto íntimo con la fase acuosa, siendo introducida simultáneamente, en una corrien-



230243

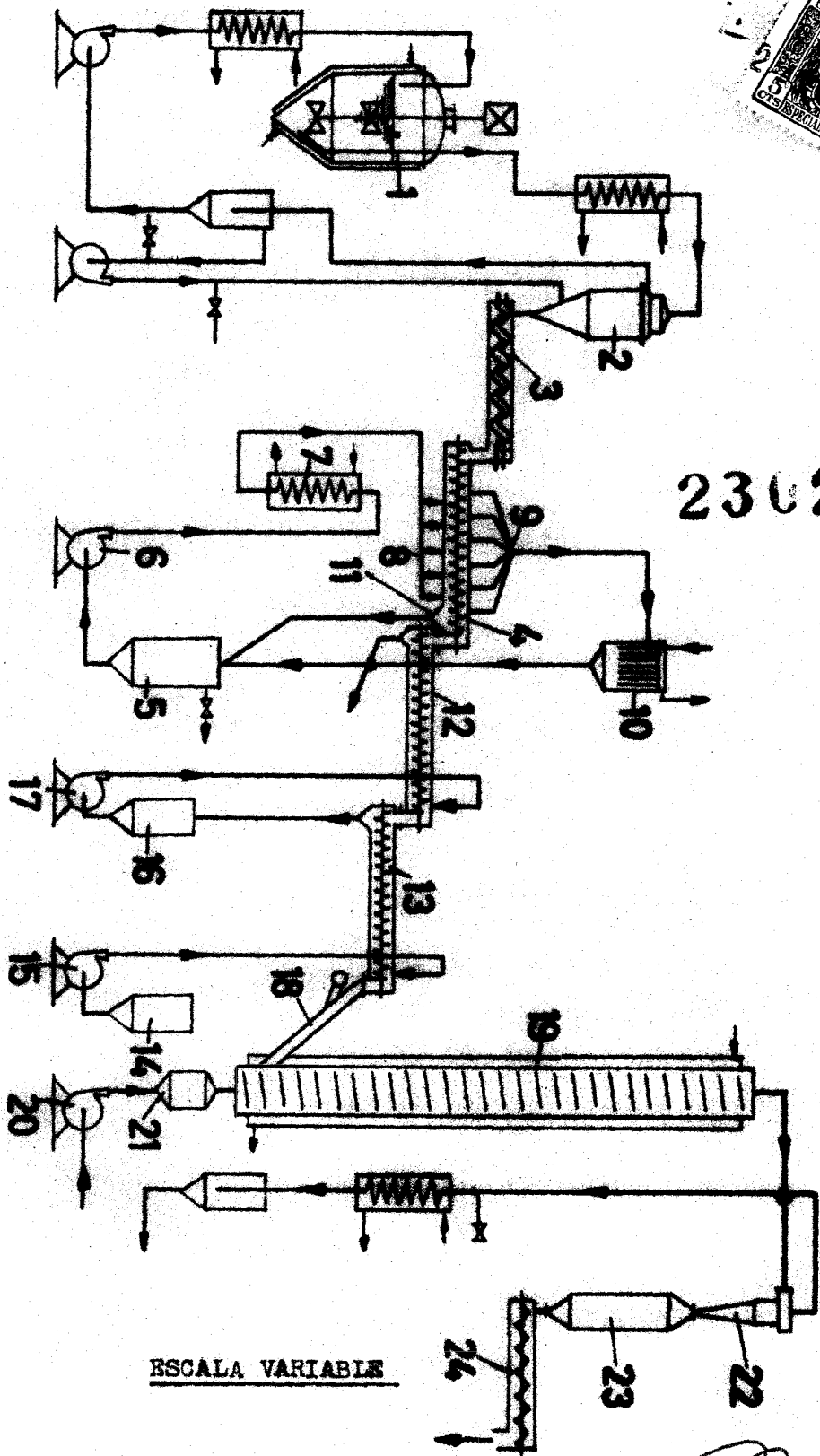
295 te transversal al líquido y a la materia sólida una mezcla de vapor de  
agua y ácido mineral o lejía alcalina respectivamente calentada a 100º  
aproximadamente, entrando dicha mezcla por uno o varios sitios de la -  
cuba de la cámara, escapando los restos del líquido auxiliar de hidro-  
carburo por tubos de escape montados en la tapadera de la cámara junto  
300 con vapor de agua y oportunamente con vapores ácidos, mientras que los  
restos del catalizador disueltos quedan en la fase ácida acuosa o fase  
alcalina respectivamente, que es evacuada al final del tornillo.

4.- Procedimiento para el acabado continuo de productos de reacción de  
la polimerización del etileno, según reivindicación 3ª, caracterizado  
305 por llevarse el polietileno todavía húmedo desde el final del tornillo  
sin fin, mediante una presa de derrame u otro dispositivo adecuado a -  
una o varias instalaciones de lavado agrupadas en serie, donde flotando  
sobre una fase acuosa sufre un lavado neutral con agua introducida  
en corriente transversal o contracorriente, para ser liberado final-  
310 mente en una instalación secadora en marcha de trabajo continua del -  
agua todavía adherente.

5.- "PROCEDIMIENTO PARA EL ACABADO CONTINUO DE PRODUCTOS DE REACCION  
DE LA POLIMERIZACION DEL ETILENO".

Consta la presente memoria descriptiva de once hojas numera-  
das y mecanografiadas en una sola cara a las que se acompañan un plano  
para su mejor comprensión.

SEVILLA para MADRID, 2 de Agosto de 1956.



230243

ESCALA VARIABLE

230 243