

232002
232002



MEMORIA DESCRIPTIVA
DE LA
PATENTE DE INVENCION

que por 20 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 LA POLIMERIZACION DE ETILENO".

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

La polimerización de olefinas, especialmente la polimerización de etileno se realiza según un nuevo procedimiento con catalizadores, que consisten en una mezcla de combinaciones metalorgánicas, especialmente de combinaciones de alquil alumínicas, con combinaciones metálicas de los grupos secundarios de 4-6 del sistema periódico, especialmente con combinaciones titánicas, por ejemplo tetracloruro titánico (véase patentes belgas 533.362 y 534.792 así como "Angewandte Chemie", 67, 1955 páginas 541-547). La polimerización se efectúa a presiones por debajo de 100 atmósferas aprox. y temperaturas por debajo de 100° aprox.

Generalmente se polimeriza en presencia de un líquido au-

282002



xillar, que ante todo tiene la misión de garantizar un movimiento su-
ficientemente bueno de la mezcla de reacción hasta el final de la sín-
tesis, para procurar una derivación del calor de reacción contra la -
pared del recipiente de reacción. Como líquido auxiliar se utiliza -
15 hidrocarburos alifáticos, hidroaromáticos o aromáticos en el ambien-
te de ebullición de bencina o gasoil. También se ha propuesto ya efec-
tuar la polimerización sin aplicación de líquidos auxiliares de tal -
forma que se trabaja a temperaturas que oscilan por debajo de las de
20 la aglomeración de los productos poliméricos dentro de una mezcla con-
sistente en excitadores para la polimerización y productos de reacción
sólidos o líquidos, la que se encuentra en estado de polvo o granula-
do, siendo distribuida mecánicamente en marcha continua de tal manera,
que todas las partes de la mezcla pueden reaccionar continuamente y
25 en lo máximo posible sin impedimento con etileno.

Las mezclas de combinaciones metalorgánicas, especialmente
de combinaciones de alquil alumínico y sales metálicas del grupo se-
cundario 4^a - 6^a del sistema periódico, especialmente de combinacio-
nes titánicas, que son aplicadas como catalizadores para la polimeri-
30 zación, son muy sensibles a una serie de sustancias extrañas. Por con-
siguiente el gas que contiene etileno y que es aplicado para la poli-
merización debe ser prácticamente libre de humedad, acetileno, óxido
carbónico y de combinaciones sulfúricas. Antes se creía que también -
oxígeno tenía una influencia extraordinariamente perjudicial sobre el
35 catalizador para la polimerización (véase patente belga 533.362).

Más se ha encontrado, que se puede realizar con un volú-
men de productos esencialmente mejorado la polimerización de etileno
a temperaturas por debajo de 100° aprox. y presiones por debajo de -
100 atmósferas con aplicación de catalizadores que consisten en una
40 mezcla de combinaciones metalorgánicas, especialmente combinaciones
del alquil alumínico, con combinaciones metálicas de los grupos se-
cundarios 4-6 del sistema periódico, especialmente con combinaciones
titánicas, por ejemplo tetracloruro titánico cuando se introduce du-

232002



45 rante la polimerización en el reactor de polimerización tal cantidad
de oxígeno o gases que contienen oxígeno, por ejemplo aire, que lle-
gan a actuar sobre 1 kilo de catalizador para la reacción 2 - 200 li-
tros de oxígeno. El mejor procedimiento es cuando se introduce el oxí-
geno o los gases que contienen oxígeno en el reactor para la polimeri-
50 zación continuamente en cantidades constantes, mientras que es reali-
zada la polimerización con un gas inicial que contiene etileno y que
es liberado ampliamente de oxígeno e impurezas estorbantes.

En este método operatorio puede regularse exacto y fácil-
mente la cantidad óptima de oxígeno, que necesita el catalizador de
polimerización para su activación, Especialmente puede elegirse tam-
55 bien el momento del tratamiento con oxígeno de la forma como será lo
más favorable para el desarrollo de la polimerización.

Además es posible introducir en el recipiente de polimeri-
zación oxígeno o gases que contienen oxígeno de forma discontinua ,
por ejemplo en intervalos temporales de 1 - 2 horas.

60 Una manera especialmente favorable de añadir el gas que con-
tiene oxígeno, cuyo procedimiento se limita sin embargo sobre la rea-
lización de la polimerización de etileno con aplicación de líquidos
auxiliares, consiste finalmente en el hecho de que se lleva dicho gas
en íntimo contacto con el líquido auxiliar liberado del polietileno -
65 formado por ejemplo mediante una centrifugadora con criba y pudien-
do contener todavía dicho líquido auxiliar restos de polietileno y
catalizador. Dicho contacto puede establecerse por ejemplo de tal -
manera, que se hace circular el líquido auxiliar que, llegando de la
instalación de filtraje, tiene que retornar el reactor, algunas ve-
70 ces mediante una bomba de engranajes, introduciéndose por la tubula-
dura de aspiración de dicha bomba la cantidad necesaria de oxígeno,
por ejemplo, en forma de aire.

Por lo demás debe aplicarse naturalmente el método operato-
rio según la invención, para la polimerización realizada de una for-
75 ma, tanto discontinua como continua y así mismo tanto para polimeriza-

232002



ciones con aplicación de líquidos auxiliares como para polimerizaciones sin dichos líquidos.

Es conveniente liberar el gas inicial que contiene etileno lo más posible de oxígeno, para que no se haga ilusoria la regulación de la cantidad óptima de oxígeno, que debe llegar a reaccionar sobre el catalizador existente en el reactor para la polimerización así como la graduación del momento de ésta reacción más ventajoso por la existencia de demasiado oxígeno en el gas inicial que contiene etileno. Todas las impurezas estorbantes como por ejemplo agua, óxido de carbono, acetileno, combinaciones sulfúricas, deben eliminarse lo más posible del gas inicial como del gas que contiene oxígeno, debiendo oscilar el contenido total de dichas impurezas estorbantes en lo posible por debajo de 0,002 % vol.

El procedimiento de la invención no está limitado sin embargo a aquel método operatorio, en que se había liberado lo más posible los gases iniciales que contienen etileno de oxígeno e impurezas estorbantes, introduciéndose seguidamente la cantidad óptima de oxígeno en el reactor de la polimerización. También puede elegirse otro sistema para la introducción de oxígeno en el recipiente de la polimerización graduándose ya en el gas inicial que contiene etileno un contenido correspondiente de oxígeno, entrando en cuestión por ejemplo cantidades de oxígeno que oscilan entre 0,0005 y 0,015 % vol., especialmente entre 0,001 y 0,010 % vol. aprox. El contenido de oxígeno que se desea que sea existente en el gas inicial que contiene etileno puede graduarse conforme una forma de realización de la invención de tal manera que no se libera este gas de oxígeno completamente sino hasta el valor deseado. Naturalmente es también posible eliminar del gas inicial el oxígeno y todas las demás impurezas estorbantes prácticamente por completo introduciendo seguidamente en el gas las cantidades de oxígeno exactamente dosificadas.

Ejemplo 1º.

Para la polimerización de etileno se empleaba un recipiente

232002



agitador de vidrio de una cubida de 5 litros aprox. en que se introducia 2 litros de una fracción de C_8-C_{10} hidrocarburo resultante de la hidratación de óxido de carbono. Dicha fracción de hidrocarburo se había producido mediante una hidratación realizada a 250° seguido por la refinación de ácido sulfúrico y el secamiento intensivo. Una vez enjuagado el recipiente de reacción con gas de etileno y calentado a 50° aprox. se añadía agitando y haciendo circular etileno por el mismo la solución del catalizador. Dicha solución del catalizador se había preparado de tal manera que se juntaba 100 cm³ de la misma fracción de C_8-C_{10} hidrocarburo con 0,85 gr. de monocloruro dietil aluminico y 1,15 gr. de tetracloruro titánico, siendo agitadas intensamente una media hora aproximadamente. Una vez añadida la solución del catalizador se graduaba la temperatura de reacción en 75° aprox.. El gas de etileno usado para la polimerización tenía un contenido de oxígeno de 0,0003 % vol. y un contenido de agua, óxido de carbono y acetileno en total 0,0018 % vol.

Se hacia en total cincomensayos comparativos.

En el primer ensayo se trabajaba sin adición de aire. En los ensayos 2-5 en contra, se introducía en el reactor, una vez terminada la primera fase de reacción, mediante una bomba dosificadora las cantidades siguientes de aire cuidadosamente secado :

Ensayo 2: 3 cm³/h.

Ensayo 3: 5 cm³/h.

Ensayo 4: 10 cm³/h.

Ensayo 5: 20 cm³/h.

Las cantidades de etileno descompuestos en los 5 ensayos comparativos puede reducirse de la tabla siguiente :

Cantidad de etileno descompuesto en litro/h.

	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Ensayo 4	Ensayo 5
1 ^a hora de reacción	48	47	50	49	48

232002



2ª hora de reacción	5	30	20	26	29
3ª " " "	3	32	40	59	121
4ª " " "	4	55	62	100	156
5ª " " "	3	64	81	116	111
6ª " " "	2	68	85	104	60
7ª " " "	-	61	82	90	16
8ª " " "	-	58	70	75	6
9ª " " "	-	30	45	46	-
10ª " " "	-	15	25	24	-

En total 65 460 560 689 547

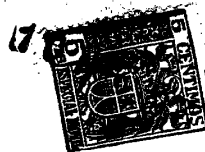
Si se calcula a base de la cantidad del catalizador de 2,0 gr. añadida, del tiempo de reacción aplicado cada vez y de la cantidad de aire añadido la cantidad de oxígeno por cantidad del catalizador por ejemplo en "litro de oxígeno por kilo de catalizador" y el volumen de producción en polietileno/gr. de catalizador, entonces se obtiene los valores siguientes :

Ensayo	Ensayo	Ensayo	Ensayo	Ensayo
1	2	3	4	5

Cantidad de oxígeno añadida en litros de oxígeno por kilo de catalizador	-	2,7	4,5	9,0	14,0
Volúmen de producción de polietileno por gr. de catalizador .	41	287	350	436	342

Ejemplo 2ª.

Para la polimerización continua de etileno servía un recipiente de reacción de vidrio de una cabida de 5 litros aprox. con agitador, tubuladura de entrada para el gas, tubuladura para el termómetro y conducción de salida del gas. Además estaba dotado dicho recipiente de reacción de una tubuladura buzo por la cual se evacua una parte de la mezcla de reacción en un aparato de filtración cuidadosamente protegido contra aire y humedad, el cual posee en el fondo una frita de vidrio. Al principio del ensayo se llenaba el recipiente de -



reacción con 2 litros de una fracción de C_8-C_{10} resultante de la hidratación de óxido de carbono, la cual había sido fabricada por una hidratación a 250° por un catalizador de níquel, seguido por una refinación del ácido sulfúrico y un secamiento intenso. En el curso del ensayo se introducía continuamente tanta cantidad de gas de etileno en el recipiente de reacción, que podía escaparse una pequeña cantidad de etileno excedente. El etileno aplicado tenía un contenido de oxígeno de 0,0003 % vol. y un contenido de agua, de óxido de carbono y de acetileno de total 18 pp.m aprox. En intervalos de 5 a 8 horas se introducía cada vez, después de la disminución de la doble descomposición de etileno, una cantidad de 0,2 gramos de catalizador en el recipiente de reacción. El catalizador se había hecho de tal manera que se juntaba 0,144 gr. de monocloruro de dietil aluminico disueltos en 10 cm^3 aprox. de la fracción de C_8-C_{10} arriba descrita con 0,056 gr. de tetracloruro titánico también disueltos en 10 cm^3 aproximadamente de la fracción de bencina, siendo agitados estos una media hora en un recipiente agitador. Cada vez antes de introducir el nuevo catalizador se sacaba tanta mezcla de reacción conduciéndola al aparato de filtración, que el contenido de sustancia sólida en el recipiente de reacción quedaba constante en 15% aprox. El filtrado del aparato de filtración se retorhaba al recipiente de reacción. Además se introducía en el recipiente de reacción tales cantidades de fracción de C_8-C_{10} , cuya fracción correspondía a la cantidad de bencina que quedaba en el residuo de la filtración.

Se realizaba en total 6 ensayos comparativos de los cuales se hacía cada ensayo aproximadamente 2 semanas. En el primer ensayo se trabajaba sin adición de aire. Por el contrario se introducía en los ensayos 2-6 mediante una bomba dosificadora las siguientes cantidades de aire cuidadosamente secada en el recipiente de reacción:

- Ensayo 2 : 1 $cm^3/h.$
- " 3 : 3 $cm^3/h.$
- " 4 : 6 $cm^3/h.$
- " 5 : 9 $cm^3/h.$

232002



Ensayo 6 : 17 cm³/h.

180

Corresponden a las siguientes cantidades de oxígeno :

Ensayo 2 : 7 litros de oxígeno/kilo de catalizador.

"	3	:	21	"	"	"	"
"	4	:	42	"	"	"	"
"	5	:	62	"	"	"	"
"	6	:	120	"	"	"	"

Los seis ensayos comparativos resultaban en término medio por el tiempo de su desarrollo los siguientes volúmenes de producción:

Ensayo	Cantidad de oxígeno añadida "en litros - de oxígeno por kilo de catalizador"	Volúmen de producción de polietileno por gr. de catalizador.
1	-	105
2	7	345
3	21	780
4	42	835
5	62	885
6	120	542.

Ejemplo 3^a.

185

Para la polimerización continua de etileno se utiliza un recipiente agitador de una cabida de 3 m³ aprox; revestido de polietileno y templado por una camisa de agua, siendo dotado del agitador, de conducciones para la entrada del gas y su salida, tubuladura para termómetro, tubuladura para la introducción del catalizador y de una conducción de salida por la cual puede sacarse una parte de la mezcla de reacción . Dicho recipiente de reacción se llena con 2 m³ de una fracción de C₈-C₁₀ resultante de la hidratación de óxido de carbono, que se había hecho mediante una hidratación con catalizador de níquel a 250^a y los consiguientes refinación del ácido sulfúrico y secamiento intenso.

190

195

Durante un ensayo realizado continuamente y cuyo desarrollo

232002



se extendía sobre varias semanas se introducía en intervalos de 4 horas aprox. cada vez 60 gr. de catalizador. Dicho catalizador se había preparado de la manera corriente de 28,8 gr. de monocloruro dietil aluminico y 31,2 gr. de tetracloruro titánico estando contenido en 3 litros aprox. de la fracción de bencina arriba descrita. El ensayo se realizaba a una presión que oscilaba entre 0,5 y 2 atmósferas. El gas de etileno introducido tenía un contenido de oxígeno de 0,0003 % vol. y un contenido total de agua, óxido de carbono y acetileno de 0,0017% vol.

La cantidad de etileno descompuesto estaba en 15 m³/h. aprox. Del reactor se sacaba continuamente producto de reacción que era descompuesto en una centrifugadora de criba por un lado en polietileno y por otro lado en una fracción de C₈-C₁₀ que contenía todavía restos del catalizador y polietileno, siendo retornado este filtrado mediante una bomba de engranajes al recipiente de reacción. La sacada de productos de reacción y la conducción del mismo a la centrifugadora de criba se regulaba de tal manera que el contenido de sustancia sólida de la mezcla de reacción en el reactor estaba constante en 15% aprox. En una tubuladura de aspiración de la bomba de aspiración que retorna el filtrado de la centrifugadora de criba de un recipiente de depósito que se encuentra debajo de la centrífuga al recipiente de reacción, siendo movida una parte esencial del filtrado en circulación entre recipiente de depósito y bomba, eran introducidos en intervalos de una hora aprox. cada vez 1 - 2 litros de aire cuidadosamente secado, siendo mezclado de esta manera intimamente con el filtrado y llegando así al recipiente de reacción. Puesta en proporción la cantidad de oxígeno citada con la cantidad de catalizador que llega a aplicarse en el recipiente de reacción, resulta en promedio por todo el curso del ensayo un valor de 16 litros de oxígeno por kilo de catalizador. El volumen de producción de polietileno, en proporción al catalizador aplicado importaba en promedio, comprendiendo una duración de ensayo de 20 días, 1215 g/g. de catalizador.

232002



Ejemplo 4^a.

En un recipiente agitador de vidrio de una cabida de 5 litr.
230 se introducía 2 libr. de una fracción de C_8-C_{10} hidrocarburo resultante de la hidratación de óxido de carbono. Esta fracción había sido fabricada por una hidratación con catalizador de níquel realizada a 250° y una refinación consiguiente de ácido sulfúrico y secamiento intenso. Seguidamente era enjuagado el recipiente de reacción aproximadamente 1 hora con gas de etileno purificado. El gas de etileno tenía un contenido de oxígeno de 0,0002 % vol. luego se calentaba la fracción de C_8-C_{10} a una temperatura de 50° aprox. añadiéndose, agitando constantemente y haciendo circular el etileno, la solución de catalizador. Dicha solución de catalizador se había preparado de tal
235 manera que se unía 60 c.c. de la misma fracción de C_8-C_{10} de hidrocarburo con 0,65 gr. de monocloruro dietilalumínico y 0,85 gr. de tetracloruro titánico, siendo esto agitado una $\frac{1}{2}$ hora aproximada intensamente. Una vez añadida la solución de catalizador subía la temperatura de reacción a 75° aproximadamente. Pasado un tiempo de reacción de 8 h. se había formado 68 gr. de polietileno correspondiendo esto
240 a un volumen de producción de 45 gr. de polietileno por gr. de catalizador.
245

Si se emplea para la reacción un gas de etileno que tenía un contenido de oxígeno de 0,0021 % vol. entonces se obtenía a condiciones de ensayo por lo demás iguales después de 8 h. de reacción
250 616 gr. de polietileno lo que corresponde a un volumen de producción de 411 gr. de polietileno por gr. de catalizador.

En un tercer ensayo se aplicaba un gas de etileno que tenía un contenido de oxígeno de 0,0052 % vol.. Pasado un tiempo de reacción de 8 h. se habían formado aquí 458 gr. de polietileno lo que
255 corresponde a un volumen de producción de 305 gr. de polietileno por gr. de catalizador.

- REIVINDICACIONES -

Se reivindica como de la propia y nueva invención la propiedad y ex-

232002



260 plotación exclusivas de :

1.- Procedimiento para la polimerización de etileno a temperaturas por debajo de 100° aproximadamente y presiones por debajo de 100 - atmósferas aproximadamente con aplicación de catalizadores, que consisten en una mezcla de combinaciones metalorgánicas, especialmente combinaciones de alquil aluminico, con combinaciones metálicas de los grupos secundarios de 4-6 del sistema periódico, especialmente con combinaciones titánicas, por ejemplo tetracloruro titánico, caracterizado por introducirse en el reactor para la polimerización durante la polimerización tal cantidad de oxígeno o gases que contienen oxígeno, por ejemplo aire, que llegan a reaccionar sobre 1 kilo de catalizador para la polimerización 2 - 200 litros de oxígeno.

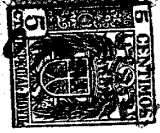
2.- Procedimiento para la polimerización de etileno, según reivindicación 1ª, caracterizado porque se introduce en el reactor para la polimerización continuamente y en cantidad constante oxígeno o gases que contienen oxígeno, realizándose la polimerización con un gas inicial que contiene etileno y que es liberado ampliamente de oxígeno e impurezas estorbantes.

3.- Procedimiento para la polimerización de etileno, según reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se introduce en el recipiente para la polimerización en intervalos de tiempo oxígeno o gases que contienen oxígeno, por ejemplo en intervalos de 1 a 3 horas.

4.- Procedimiento para la polimerización de etileno, según reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque, realizándose la polimerización en presencia de líquidos auxiliares, se lleva el oxígeno e los gases que contienen oxígeno a intimo contacto con el líquido auxiliar sacado del reactor para la polimerización y liberado completo o parcialmente del polietileno, retornandose luego dicho líquido auxiliar al reactor destinado a la polimerización.

5.- Procedimiento para la polimerización de etileno, según reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se realiza la admisión del oxígeno al recipiente destinado a la polimerización de tal manera que se

232002



gradúa ya en el gas inicial que contiene etileno la correspondiente -
proporción de oxígeno.

6.- "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE ETILENO".

Consta la presente memoria descriptiva de doce hojas nume-
radas y mecanografiadas en una sola cara.

SEVILLA para MADRID, 9 de Noviembre de 1956.