

302922

P.- 27.352

19 NOV. 1964

A 78.020
Case 13926/13927
JRH(AMS)



302922

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

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

formulada el 7 de Agosto de 1.964, con el número 302.922

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Bartlesville, Oklahoma, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA EFECTUAR REACCIONES DE POLIMERIZACION MULTIPLE"

La presente invención se refiere a un sistema de recuperación de disolvente para procedimientos de polimerización múltiple de caucho. En otro aspecto, la presente invención se refiere a un sistema de recuperación de disolvente único para tanto un procedimiento de obtención de copolímero al azar como un procedimiento de obtención de copolímero de bloque. En otro aspecto, la presente invención se refiere a la separación y recuperación de un compuesto orgánico polar presente en un líquido apolar.

10

A veces es conveniente producir diferentes po-



3964

límeros de caucho en un sistema de procedimiento de poli-
merización única. Por ejemplo, puede ser conveniente pro-
ducir un copolímero al azar utilizando un sistema de pro-
cedimiento de polimerización de caucho y, en un tiempo
5 posterior, utilizar el mismo sistema de procedimiento de
polimerización de caucho para producir un polímero de blo-
que. En la producción de un copolímero al azar se emplea
en la zona de reacción de polimerización un aditivo con-
sistente en un compuesto orgánico polar, tal como tetrahi-
10 drofurano. Este compuesto polar es perjudicial para un pro-
cedimiento de polimerización de polímero de bloque. Por
tanto, se debe prever la eliminación de este compuesto po-
lar del disolvente empleado en el procedimiento de obten-
ción del copolímero al azar, antes de que se pueda utili-
15 zar el disolvente en el procedimiento de obtención del po-
límero de bloque.

Los polímeros de bloque se forman polimerizando
un monómero sobre el extremo de un polímero, introducién-
dose el monómero de tal manera que sustancialmente todas
20 las moléculas correaccionantes entren en la cadena polimé-
rica por este punto. Los polímeros preparados por un pro-
cedimiento de polimerización en bloque se distinguen de
los copolímeros al azar en que el material polimérico fi-
nal está constituido por bloques o segmentos. Se puede
25 producir un polímero de bloque mediante un procedimiento
que comprende poner en contacto un dieno conjugado, selec-
cionado del grupo que consta de 1,3-butadieno, 2-metil-
-1,3-butadieno y 1,3-pentadieno, con un compuesto organolí-
tico, en presencia de un diluyente o disolvente seleccio-
30 nado del grupo que consta de hidrocarburos aromáticos, pa-

392922



106+

5 rafínicos y cicloparafínicos, de tal manera que se forme un bloque polimérico y, después de la polimerización de sustancialmente todos los dienos conjugados selectivos, poner en contacto el catalizador anteriormente mencionado, en presencia del bloque polimérico inicialmente formado, con un monómero seleccionado del grupo que consta de 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, hidrocarburos aromáticos vinil-sustituídos, vinilpiridinas, haluro de vinilo, haluros de vinilideno, acrilonitrilo, 10 ésteres del ácido acrílico, y ésteres de los homólogos del ácido acrílico, de tal manera que se forme un bloque polimérico adyacente al bloque polimérico mencionado en primer lugar, siendo el monómero seleccionado distinto de los dienos conjugados empleados en la primera puesta en contacto.

15

Los copolímeros al azar se pueden producir mediante un procedimiento que comprende poner en contacto al menos dos miembros seleccionados del grupo que consta de 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 1,3-
20 -pentadieno (piperileno), hidrocarburos aromáticos vinil-sustituídos, haluros de vinilo, haluros de vinilideno, ésteres del ácido acrílico, y ésteres de los homólogos del ácido acrílico, con un compuesto organolítico, en presencia de una mezcla disolvente que comprende: (1) un
25 hidrocarburo seleccionado del grupo que consta de hidrocarburos aromáticos, parafinas, y cicloparafinas; y (2) un compuesto orgánico polar. En general, el compuesto polar utilizado en esta mezcla disolvente es uno que no desactive al compuesto organolítico. Los ejemplos de com-
30 puestos polares que no desactivan al catalizador organolítico



5 tico y que, por tanto, se pueden usar como segundo compo-
nente de la mezcla disolvente, son éteres, tioéteres (sul-
furos) y aminas terciarias. Los ejemplos específicos de
tales materiales polares incluyen éter dimetílico, éter
dietílico, éter etilmetílico, éter etilpropílico, éter
di-n-propílico, éter di-n-octílico, éter dibencílico,
éter difenílico, pentacol, óxido de tetrametileno (tetra-
hidrofurano), 1,2-dimetoxioxietano, dioxano, paraldehído,
10 sulfuro de dimetilo, sulfuro de dietilo, sulfuro de di-n-
propilo, sulfuro de di-n-butilo, sulfuro de metiletilo,
dimetiletilamina, tri-n-propilamina, tri-n-butilamina, tri-
metilamina, trietilamina, y similares.

15 Según esto, un objeto de la presente invención
es proporcionar un sistema de recuperación de disolvente
para procedimientos de polimerización múltiple de caucho.

Otro objeto de la presente invención es propor-
cionar un sistema de recuperación de disolvente único pa-
ra procedimientos de polimerización de caucho en políme-
ros de bloque y en copolímeros al azar.

20 Otro objeto de la presente invención es propor-
cionar un procedimiento para separar un compuesto orgáni-
co polar de un disolvente hidrocarbonado apolar.

Según la presente invención, se proporciona un
procedimiento para efectuar reacciones de polimerización
25 múltiple, en el que la primera reacción se efectúa en pre-
sencia de un hidrocarburo líquido y un compuesto polar or-
gánico, y la segunda reacción se efectúa en presencia de
dicho hidrocarburo líquido sin dicho compuesto polar orgá-
nico, caracterizado por separar el hidrocarburo líquido
30 que contiene dicho compuesto polar orgánico del efluente



de dicha primera reacción de polimerización, poner en contacto dicho hidrocarburo líquido y compuesto polar orgánico, en una zona de puesta en contacto, con un adsorbente de compuesto polar orgánico, recuperar dicho hidrocarburo líquido, sustancialmente libre del compuesto polar orgánico, de dicha zona de puesta en contacto, y efectuar después dicha segunda reacción de polimerización en presencia de dicho hidrocarburo líquido recuperado.

El compuesto polar orgánico se separa de un disolvente hidrocarbonado apolar haciendo pasar una mezcla del disolvente hidrocarbonado y compuesto polar orgánico a través de un lecho de material adsorbente selectivo, para separar de la misma el compuesto polar orgánico. Mediante la presente invención se ha proporcionado un sistema único de purificación y recuperación de disolvente para un sistema de polimerización de polímero de bloque y de copolímero al azar, en el que el disolvente hidrocarbonado que contiene un compuesto polar orgánico se hace pasar a través de un lecho de adsorbente selectivo, y el disolvente hidrocarbonado libre de compuesto polar orgánico no se somete a la etapa de puesta en contacto con gel de sílice.

El dibujo es una representación esquemática de una forma de realización del procedimiento de la presente invención.

Con referencia al dibujo, se describirá la presente invención tal como se aplica a un efluente de una zona de polimerización de caucho, el cual comprende un polímero elastómero, un disolvente hidrocarbonado n-hexano, y un compuesto orgánico polar que comprende tetrahidrofufu-

300 022



rano, que se hace pasar a través de la tubería 11 al separador 10. Desde luego, no se tiene la intención de limitar la presente invención a las formas de realización específicas aquí descritas. Dentro del separador 10, la mezcla de alimentación se pone en contacto con agua que se hace pasar por la tubería 12 al separador 10, y con una corriente de vapor, descrita más adelante, que se hace pasar al separador 10 a través de la tubería 13. Siendo n-hexano el disolvente hidrocarbonado, las condiciones típicas de funcionamiento dentro del separador 10 son una temperatura en la parte superior de 71,1°C y una presión en la parte superior de 1,2 kg/cm² abs.

Preferiblemente, en el recipiente de separación 10 se introduce, con el agua de la tubería 12, un dispersante tal como una sal sódica de un copolímero de anhídrido maleico y diisobutileno, o el producto vendido por Rohm and Haas bajo la marca registrada "Tamol 731". El dispersante actúa dispersando el polímero elastómero en el recipiente de separación 10, ayudando así a eliminar dicho caucho en forma de suspensión, por la tubería 14.

Del recipiente de separación 10, por la tubería 16, se saca una corriente de vapor que comprende n-hexano, vapor de agua y tetrahidrofurano, y se hace pasar al cambiador de calor 17, donde se condensa la corriente de vapor. La corriente condensada resultante se hace pasar desde el cambiador de calor 17, por la tubería 18, hasta un separador de fase líquida 19.

Por la tubería 14 se saca del separador 10 una corriente que comprende n-hexano, polímero elastómero y agua, y se hace pasar a un segundo recipiente de separa-

302922



ción 20. Dentro del recipiente de separación 20, la corriente de alimentación se pone en contacto en contracorriente con vapor de agua que pasa al recipiente de separación 20 por la tubería 21. El disolvente n-hexano presente en la corriente de alimentación al recipiente de separación 20 se separa de la alimentación y se saca del recipiente de separación 20 por la tubería 13, en combinación con la alimentación, y se hace pasar al separador 10 de la forma anteriormente descrita. Por la tubería 22 se saca del recipiente de separación 20 una suspensión que comprende polímero elastómero sólido y agua, y se hace pasar a una etapa posterior de separación, que no se ilustra aquí, en la que el polímero elastómero sólido se separa del agua. Las condiciones típicas de funcionamiento dentro del recipiente de separación 20 pueden comprender una temperatura en la parte superior de 110°C y una presión en la parte superior de 1,48 kg/cm² abs.

Dentro del separador de fase 19 se deja que la alimentación líquida sedimente en una fase hidrocarbonada y una fase acuosa. La fase acuosa se saca del separador de fase 19 por la tubería 23. Tal como aquí se ilustra, está dentro del ámbito de la presente invención reciclar la fase acuosa por la tubería 12 al recipiente de separación 10. Por la tubería 24 se saca del separador de fase 19 una fase hidrocarbonada que comprende n-hexano y tetrahidrofurano, que se hace pasar a una columna de secado 26.

La corriente de alimentación a la columna de secado 26 se emplea como corriente de reflujo y, por tanto, se hace pasar a la región superior de la columna de secado 26, de la forma que se ilustra. Dentro de la columna

302922



de secado 26 se separan de la corriente de alimentación
agua e hidrocarburos residuales más pesados, y se sacan de
la columna de secado 26 por la tubería 27 y tubería 28,
respectivamente. Por la tubería 29 se saca de la columna
5 de secado 26 una corriente secundaria de producto en for-
ma de vapor, que comprende n-hexano y tetrahidrofurano,
que se hace pasar a un recipiente de separación de arras-
tre de líquido 30, donde se separa el líquido arrastrado
de la fracción de n-hexano y tetrahidrofurano en forma de
10 vapor, y se devuelve al ciclo en la columna de secado 26,
por la tubería 31. Las condiciones típicas de funciona-
miento dentro de la columna de secado 26 son una tempera-
tura en la parte superior de 75°C, una presión en la par-
te superior de 1,5 kg/cm² abs., una temperatura en la par-
15 te inferior de 87,8°C, y una presión en la parte inferior
de 1,6 kg/cm² abs.

Por la tubería 30 se saca del dispositivo de se-
paración del arrastre 30 una corriente que comprende n-he-
xano y tetrahidrofurano, y se hace pasar a un cambiador de
20 calor 33 donde se condensa la corriente de vapor. La co-
rriente de n-hexano y tetrahidrofurano condensada se hace
pasar por la tubería 34 y válvula 36 desde el cambiador
de calor 33 hasta un recipiente de puesta en contacto 37,
que contiene un lecho fijo de gel de sílice.

25 Aunque la presente invención se ha descrito has-
ta ahora tal como se aplica a la separación de un disol-
vente hidrocarbonado y compuesto orgánico polar de un po-
límero elastómero producido en el procedimiento de polime-
rización de caucho, el procedimiento de separación es
30 igualmente aplicable a la separación de disolvente de un



producto polimérico elastómero en términos generales, incluyendo una corriente de efluente que se saca de un procedimiento de polimerización en bloque. Si el disolvente que se saca de la columna de secado 26 no contiene compuesto polar orgánico, como sucede en un procedimiento de polimerización en bloque, el disolvente condensado se puede hacer pasar directamente al recipiente de almacenamiento de disolvente 38, por la tubería 34, tubería 39 y válvula 40.

10 En el recipiente de puesta en contacto 37, el n-hexano y tetrahidrofurano líquidos se hacen pasar a un lecho fijo de gel de sílice. Aunque el gel de sílice ha resultado ser particularmente eficaz en la separación por adsorción de compuestos polares orgánicos tales como tetrahidrofurano, está dentro del ámbito de la presente invención el uso de otros adsorbentes selectivos tales como carbono activo o alúmina. Por la tubería 41 se saca del recipiente de puesta en contacto 37 una corriente de n-hexano sustancialmente libre de tetrahidrofurano, que se hace pasar por la válvula 42 y tubería 43 al almacenamiento de disolvente 38. Además del tetrahidrofurano, el gel de sílice del recipiente de puesta en contacto 37 separa también, y por tanto elimina del disolvente n-hexano, otros contaminantes tales como antioxidantes, agentes de terminación rápida y agua. Preferiblemente, el contacto en el recipiente de puesta en contacto 37 se realiza a temperatura relativamente baja, por ejemplo a una temperatura comprendida entre 10 y 43,3°C, siendo las condiciones típicas de funcionamiento 37,8°C y 2,5 kg/cm² abs.

30 Tal como se ilustra, se proporciona un segundo



recipiente de puesta en contacto 44, que contiene un le-
cho fijo de gel de sílice, permitiendo así el empleo con-
tinuo de al menos un recipiente de puesta en contacto pa-
ra separar el tetrahidrofurano del disolvente n-hexano,
5 mientras se está regenerando el lecho fijo de gel de sílice del otro de dichos recipientes de puesta en contacto. Un método preferible para regenerar el lecho de gel de sílice, aunque no hay que limitarse al mismo, utiliza cuatro etapas de regeneración. En la primera etapa se hace
10 pasar vapor de n-hexano calentado por la tubería 46, válvula 47 y válvula 48, hasta el recipiente de puesta en contacto 44, donde el lecho fijo de gel de sílice se pone en contacto con el n-hexano calentado, elevándose así la temperatura del lecho fijo de gel de sílice hasta aproxima-
15 damente 135°C. Por la tubería 49 y válvula 50 se saca del recipiente de puesta en contacto 44 n-hexano que contiene impurezas ocluidas separadas del lecho de gel de sílice.

En la segunda etapa se hace pasar vapor de agua,
20 por ejemplo a una presión de 10,6 kg/cm² manom., recalentado a 260°C, por la tubería 51, válvula 52, tubería 46 y válvula 48, hasta el recipiente de puesta en contacto 44. Dentro del recipiente de puesta en contacto 44 se hace pa-
25 sar el vapor de agua a través del lecho fijo de gel de sílice, separando y eliminando del lecho fijo de gel de sílice el tetrahidrofurano adsorbido. Por la tubería 49 y válvula 50 se saca del recipiente de puesta en contacto 44 vapor de agua y tetrahidrofurano.

En la tercera etapa de regeneración se hace pa-
30 sar vapor de n-hexano calentado por la tubería 46, válvula

302922

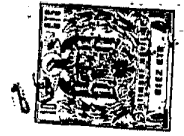


la 47 y válvula 48, hasta el recipiente de puesta en contacto 44. Dentro del recipiente de puesta en contacto 44, el n-hexano calentado seca al lecho de gel de sílice por eliminación de agua del mismo, y se saca del recipiente de puesta en contacto 44 por la tubería 49 y válvula 50. Las condiciones típicas de funcionamiento dentro del recipiente de puesta en contacto 44 durante la etapa de secado son una temperatura de 232,2°C y una presión de 1,4 kg/cm² abs.

La cuarta y última etapa del procedimiento de regeneración comprende hacer pasar n-hexano seco frío por la tubería 46, válvula 47 y válvula 48 hasta el recipiente de puesta en contacto 44, con objeto de hacer bajar la temperatura del lecho de gel de sílice hasta al menos 43,3°C. El n-hexano empleado en la etapa de enfriamiento se saca del recipiente de puesta en contacto 44 por la tubería 49 y válvula 50.

Al terminar el procedimiento de regeneración se puede hacer pasar el n-hexano y tetrahidrofurano desde el cambiador de calor 33 al recipiente de puesta en contacto 44, por la tubería 34, tubería 53 y válvula 54. Por la tubería 56 se puede sacar del recipiente de puesta en contacto 44 n-hexano sustancialmente libre de tetrahidrofurano, que se hace pasar por la válvula 57 y tubería 43 al almacenamiento de disolvente 38.

El lecho de gel de sílice que hay dentro del recipiente de puesta en contacto 37 se puede regenerar después de la misma forma que el lecho de gel de sílice del recipiente de puesta en contacto 44, haciendo pasar disolvente y vapor de agua al recipiente de puesta en contacto



37, por la tubería 58 y válvula 59. De forma análoga, por la tubería 60 y válvula 61 se sacan del recipiente de puesta en contacto 37, durante el procedimiento de regeneración, vapor de agua y n-hexano. El procedimiento de regeneración, tal como aquí se describe, se puede aplicar a la regeneración de otros materiales adsorbentes tales como alúmina y carbono activo.

Se considera dentro del conocimiento de las personas versadas en la materia la disposición de medios para calentar la columna de secado 26, y la disposición de medios usuales de transmisión de flúidos y control del procedimiento, que no se ilustran aquí. También se considera dentro del conocimiento de las personas versadas en la materia la disposición de medios para calentar y enfriar corrientes del procedimiento. Se considera que tales medios de calentamiento y enfriamiento, excepto los que aquí se ilustran, son usuales y están dentro del conocimiento de las personas versadas en la materia.

20

N O T A

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 siguientes:

1.- Un procedimiento para efectuar reacciones de polimerización múltiple en las que la primera reacción es efectuada en presencia de un hidrocarburo líquido y un

30

302922



compuesto polar orgánico y la segunda reacción es efectua
da en presencia de dicho hidrocarburo líquido en dicho
compuesto polar orgánico, caracterizado por separar el hi
drocarburo líquido que contiene dicho compuesto polar or
5 gánico del efluente de dicha primera reacción de polimeri
zación, poner en contacto dicho hidrocarburo líquido y di
cho compuesto polar orgánico en una zona de contacto con
un adsorbente de compuesto polar orgánico, separar dicho
hidrocarburo líquido sustancialmente libre del compuesto
10 polar orgánico en dicha zona de contacto y efectuar poste
riormente dicha segunda reacción de polimerización en pre
sencia de dicho hidrocarburo líquido separado.

2.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1
caracterizado por hacer pasar el efluente desde dicha pri
15 mera reacción de polimerización hasta una zona de separa
ción, hacer pasar agua a dicha zona de separación, hacer
pasar vapor de agua a dicha zona de separación, retirar
una suspensión que comprende polímero y agua de dicha zo
na de separación, hacer pasar una corriente que contiene
20 agua e hidrocarburo y compuesto polar orgánico desde di
cha zona de separación hasta una zona de división, reti
rar agua de dicha zona de división, hacer pasar una fase
orgánica desde dicha zona de división hasta una zona de
secado, retirar agua de dicha zona de secado, retirar de
25 dicha zona de secado una corriente orgánica líquida, poner
en contacto dicha corriente orgánica en una zona de con
tacto con un adsorbente de compuesto polar orgánico, y
separar de él un hidrocarburo líquido sustancialmente li
bre de dicho compuesto polar orgánico.

30 3.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos

302922



1 ó 2 caracterizado por el hecho de que dicho hidrocarburo líquido es n-hexano, dicho compuesto polar orgánico es tetrahidrofurano y dicho adsorbente es gel de sílice.

5 4.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 1, 2 ó 3 caracterizado por que comprende además las etapas de regeneración adsorbente de hacer pasar un hidrocarburo no polar vaporoso a una temperatura elevada a través de dicho adsorbente contenido dentro de dicha zona de contacto, hacer pasar vapor de agua a través de dicho adsorbente contenido dentro de dicha zona de contacto, hacer pasar un hidrocarburo no polar vaporoso a una temperatura elevada a través de dicho adsorbente contenido dentro de dicha zona de contacto, y hacer pasar una corriente de hidrocarburo líquido no polar refrigerante a través de dicho adsorbente contenido dentro de dicha zona de contacto.

10

15

5.- Un procedimiento para efectuar reacciones de polimerización múltiple.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

20

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

Madrid,

P. A.

19 NOV. 1954

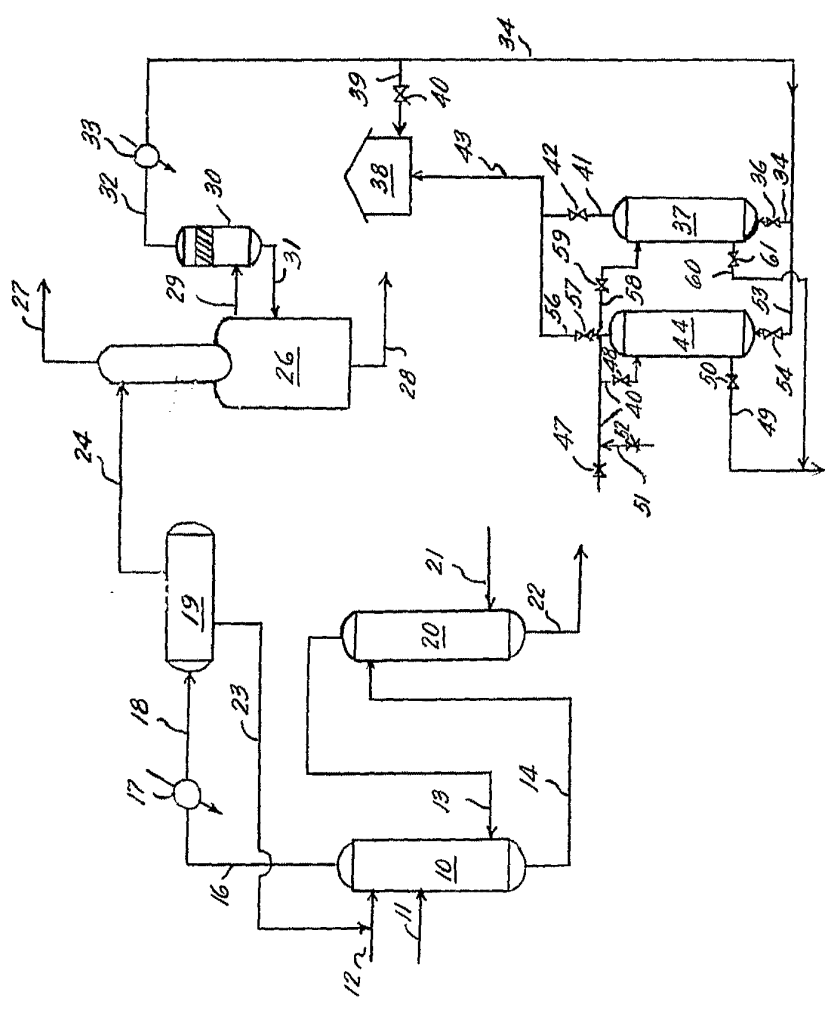
Alberio de Isabura
Por Poderes

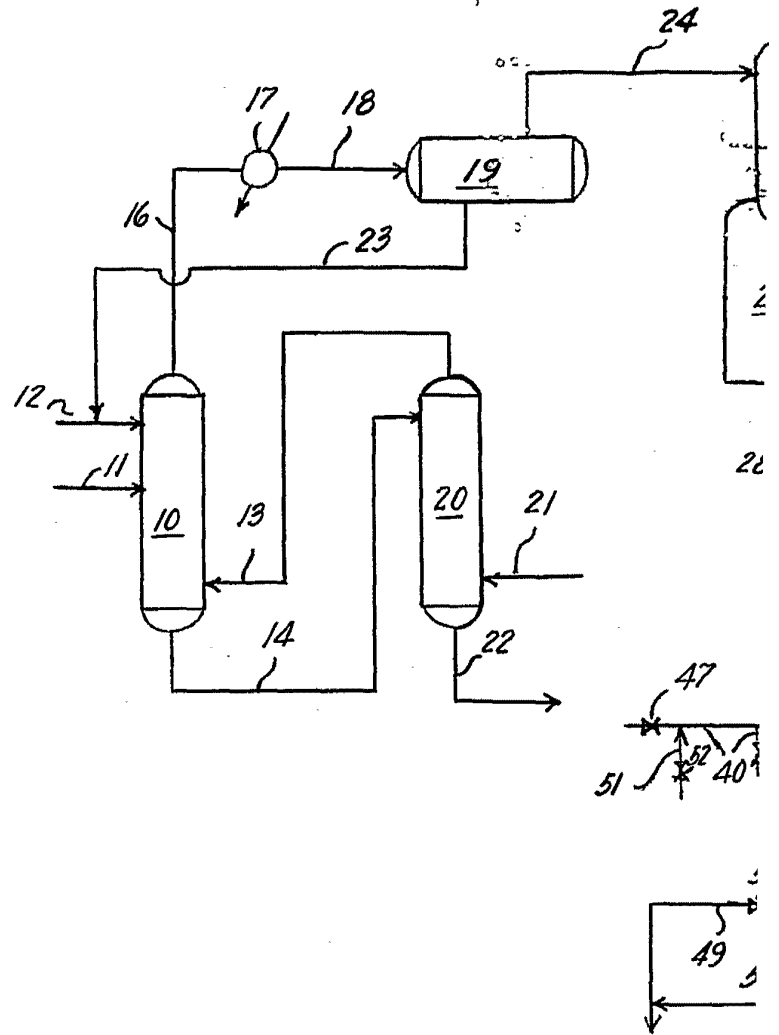
302922

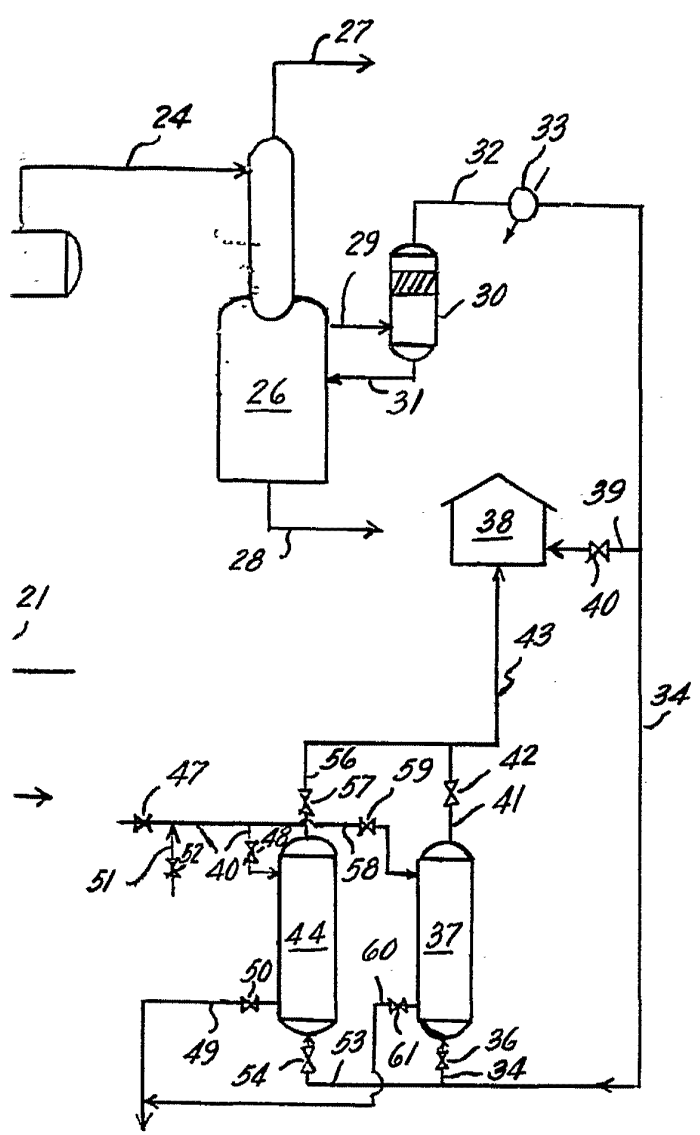
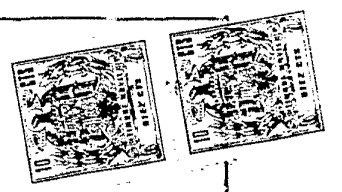
G.D.S.



1102







2922

Arca