

304349

14 ENE 1965

P - 27.648

A 79.417

Case 14000 J R H(AMS)



14 ENE

304349

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 24 de Septiembre de 1.964, con el nº 304.349

e n

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 METODO PARA IMPEDIR LA ACUMULACION EXCESIVA DE TEMPERATURA EN UN DISPOSITIVO DE REACCION"

5 Esta invención se refiere a un método para impedir la acumulación excesiva de temperatura en un dispositivo de reacción durante una reacción de polimerización. En un aspecto específico, esta invención se refiere a un método para impedir que la temperatura, dentro de la vasija puesta a presión, alcance el punto de enturbamiento de una disolución que contiene una poliolefina y un disolvente hidrocarbonado, du-

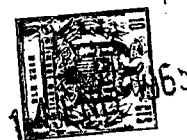


rante una polimerización de la olefina.

La producción de polímeros normalmente sólidos y semisólidos es conocida en la técnica. Por ejemplo, olefinas tales como etileno, propileno, isobuteno, diolefinas tales como butadieno e isopreno, e hidrocarburos aromáticos no saturados tales como estireno, pueden ser polimerizados, bien individualmente o en mezclas de uno con otro, para producir polímeros sólidos o semisólidos. Estas reacciones de polimerización se verifican usualmente en un dispositivo de reacción discontinuo bajo circunstancias adiabáticas, en que la temperatura se eleva desde 68,2° C hasta 121° C durante un ciclo de la operación discontinua. Bajo ciertas circunstancias la temperatura puede elevarse por encima del nivel de los 121° C. Cuando una disolución, de una operación discontinua, de un polímero olefínico en presencia de un disolvente hidrocarbonado alcanza el punto de enturbiamiento superior de la disolución homogénea, el polímero olefínico precipita de la disolución. Esto afecta a las propiedades físicas del polímero resultante, y dificulta el funcionamiento del dispositivo de reacción, si no lo hace imposible.

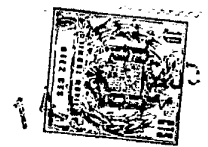
El concepto de punto de enturbiamiento y los métodos de determinar puntos de enturbiamiento son conocidos en la técnica de la química de polímeros. Así, una disolución homogénea de dos o más componentes puede ser enfriada hasta una temperatura particular, a la que se alcanza la aparición de una fase separada, enriquecida con respecto a al menos uno de los componentes. La temperatura a la que se observa la aparición de tal fase se denomina generalmente el "punto de enturbiamiento", puesto que se descubre por

301349



la aparición de turbidez o precipitación. También se sabe que estas mezclas homogéneas de dos o más componentes, particularmente disoluciones de polímeros de 1-olefinas en hidrocarburos, muestran, no sólo uno, sino al menos dos puntos de enturbiamiento a diferentes temperaturas. Así, una disolución de polímero de 1,3-butadieno en el disolvente n-hexano, muestra un punto de enturbiamiento cuando se enfría. Sin embargo, si se calienta la misma disolución en vez de enfriarla, se alcanzará finalmente una temperatura, que es más alta que el punto de enturbiamiento anteriormente descrito, a la que aparece la fase polimérica. La temperatura a la cual se separa la fase rica en polímero de la fase rica en disolvente al enfriar, puede ser denominada un "punto inferior de enturbiamiento", y la temperatura más alta a la que se separa una fase rica en polímero de una fase rica en disolvente por calentamiento de una disolución homogénea, puede ser denominada el "punto superior de enturbiamiento".

Por consiguiente, es un objeto de la invención proporcionar medios para el control de la temperatura dentro de un dispositivo de reacción discontinuo, en el que está ocurriendo la polimerización de una olefina en un disolvente hidrocarbonado. Otro objeto de la invención es proveer un método perfeccionado para impedir que la mezcla homogénea de un polímero olefínico y un disolvente hidrocarbonado alcance su punto superior de enturbiamiento, y que alcance una temperatura a la cual la mezcla podría explotar. Otro objeto todavía de la invención es proveer un método para fabricar un producto acabado perfeccionado, que resulta de la polimerización de una olefina en un disolvente hidrocarbonado, en un



dispositivo de reacción discontinuo.

De acuerdo con la presente invención se provee un método para impedir la acumulación excesiva de temperatura en un dispositivo de reacción, preferiblemente un dispositivo de reacción de tipo discontinuo, durante una reacción de polimerización, caracterizado por poner dicho dispositivo de reacción en comunicación con la atmósfera para permitir que los vapores escapen de él cuando la temperatura dentro del dispositivo de reacción alcance un valor predeterminado.

La Figura 1 ilustra esquemáticamente un procedimiento discontinuo de polimerización, que tiene incorporadas a él las características perfeccionadas de nuestra invención.

La invención es particularmente aplicable a recipientes que se usan como dispositivos de reacción para procedimientos discontinuos. En tales procedimientos los recipientes se usan en un ciclo repetido en el que se introducen las sustancias que reaccionan, la reacción tiene lugar durante un tiempo especificado, después se descargan los materiales que han reaccionado, y después se comienza el ciclo de nuevo. La invención puede usarse con cualquier procedimiento discontinuo, pero es particularmente aplicable a aquellos en que son polimerizados monómeros hasta polímeros de más alto peso molecular. Estos polímeros se preparan usualmente poniendo en contacto el monómero que ha de ser polimerizado con un catalizador subdividido, en presencia de un material disolvente o diluyente, a la temperatura y presión de reacción. La elección de los materiales catalíticos, las temperaturas, las presiones, la concentración de catalizador



y el tiempo de permanencia dependerán de la polimerización que ha de realizarse, y tales factores se conocen bien por la vasta ciencia disponible sobre polimerización de monómeros. La reacción llevada bajo tales condiciones no afectará la utilidad o posibilidad de realización con ella de nuestra invención.

El punto superior de enturbiamiento de cualquier disolución particular de polímero depende de la naturaleza del polímero, la naturaleza del disolvente, la concentración de polímero en la disolución, el peso molecular del polímero, y de otros factores, de modo que no puede indicarse con completa exactitud un intervalo definido de temperatura para todas las disoluciones. No obstante, el punto de enturbiamiento de cualquier mezcla particular de polímero y disolvente puede ser determinado fácilmente por los expertos en la técnica por medio de meros ensayos de rutina, lo que comprende calentar la mezcla particular hasta una temperatura a la que se obtiene una única disolución o fase líquida homogénea, tal y como se descubre por observación visual; calentar esta disolución a temperaturas gradualmente crecientes hasta que se descubre turbidez, lo que indica una formación de una segunda fase líquida. La temperatura a la cual aparece la turbidez es el punto superior de enturbiamiento. La disolución original es enfriada gradualmente hasta la temperatura a la que se define una fase sólida de polímero, indicada por una turbidez en la disolución; esta temperatura es el punto inferior de turbidez.

La invención tiene particular posibilidad de aplicación en aquellos procedimientos de polimerización discontinuos que incluyen las siguientes mezclas: etileno en una disolución en n-heptano, teniendo la mezcla un punto superior



de enturbiamiento de 191'4º C.; etileno en una disolución en un 75 por ciento en peso de n-hexano y 25 por ciento en peso de ciclohexanol, teniendo la mezcla un punto superior de enturbiamiento de 169'4º C.; etileno en una disolución en una mezcla de 50-50 de n-hexano y ciclohexano, teniendo la mezcla un punto superior de enturbiamiento de 199'6º C.; etileno en una disolución en una mezcla de 50-50 de n-heptano y ciclohexano, teniendo la mezcla un punto superior de enturbiamiento de 230º C.; estireno en un disolvente de n-hexano, teniendo la mezcla un punto superior de enturbiamiento de 131º C.; cis-polibutadieno bajo en una disolución en n-hexano, teniendo la mezcla un punto superior de enturbiamiento de 148º C.; y butadieno-estireno en cualquier proporción en disolución en n-hexano, teniendo la mezcla un punto superior de enturbiamiento de 121º C.

No obstante, y a modo de explicación de la invención, será ahora descrita en detalle por medio de un ejemplo específico con referencia al dibujo que acompaña.

20

EJEMPLO

En este ejemplo se produce polibutadieno por polimerización discontinua en disolución de 1,3-butadieno en presencia de disolvente de n-hexano y un sistema catalizador de butil-litio. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 98º C, una presión de 5,25 Kg/cm² absolutos, y una relación catalizador : monómero de 0'15: 100.

Haciendo referencia ahora al dibujo, el recipiente 1 es un dispositivo de reacción discontinuo de 30.200 litros de un diámetro de 2,50 metros y 5'8 metros de altura. La ali-

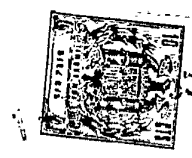
30

304349



mentación del reactor 1 comprende: 1470 Kg. por carga de monómero de 1,3-butadieno introducido a través del conducto 2; 1185 Kilogramos por carga de disolvente de n-hexano introducido a través del conducto 4; y 11'7 Kilogramos por carga de una disolución de catalizador de butil-litio en n-hexano introducido a través del conducto 6. Los vapores de disolvente presentes en el dispositivo de reacción 1 en el momento de cargar en él las sustancias que reaccionan, condensan y aumentan la presión del disolvente líquido en 69'7 Kilogramos por carga. Después de la reacción, es reducida la presión del dispositivo de reacción, causando que el monómero que no ha reaccionado y algo del disolvente se evaporen instantáneamente. A través del conducto 16 se retiran 4870 Kilogramos por carga del material, evaporado instantáneamente, y 8510 kilogramos por carga de la disolución que contiene el material que ha reaccionado son retirados a través del conducto 8, y transferidos a las zonas de recuperación y purificación de disolvente y producto, no mostradas.

El sistema de control de esta invención utiliza un elemento sensible a la temperatura 3, que puede ser un termopar o similar, para determinar la temperatura de la disolución de 1,3-butadieno-n-hexano. El elemento sensible a la temperatura 3 se conecta de un modo operativo con un controlador sensible a la temperatura 5. Una válvula de control de flujo 7 situada en una tubería de escape 9 se conecta de un modo operativo con el controlador sensible a la temperatura 5, siendo convencional este sistema de control. La válvula 7 está cerrada normalmente; sin embargo, cuando la válvula recibe una señal del controlador 5, se abre automáticamente para permitir que el vapor del dispositivo de reacción



pase a través de la tubería 9 a un condensador 11 indirectamente enfriado por agua, en el que ocurre la condensación del vapor, con regreso del condensado al dispositivo de reacción 1 a través de la línea 12. El controlador sensible a la temperatura 5 se coloca previamente a una temperatura suficientemente por debajo del punto superior de enturbiamiento de una mezcla particular de olefina-disolvente hidrocarbonado. En este ejemplo, el controlador sensible a la temperatura se coloca a una temperatura de 121 °C. Por consiguiente, cuando el elemento sensible a la temperatura 3 indica que la temperatura de la disolución de 1,3-butadieno-n-hexano ha superado los 121 °C., el controlador sensible 5 que regula la temperatura hará que se abra la válvula 7, poniendo de este modo la comunicación con la atmósfera el dispositivo de reacción a través de la tubería 9, lo que causa una reducción en la temperatura de la disolución de 1,3-butadieno-n-hexano en el interior del dispositivo de reacción. La válvula de respuesta a la presión 13 está diseñada para hacer pasar los vapores de disolvente a un ensanchamiento, en el caso de que la temperatura en el interior del dispositivo de reacción se acerque a una condición explosiva. Esta válvula está cerrada normalmente, y solamente actuará cuando las circunstancias de la reacción indiquen que podría tener lugar una explosión. Una alarma 15, tal como un timbre, una luz o similar, se conecta de un modo operativo al controlador sensible a la temperatura para señalar cuando la temperatura excede de un máximo predeterminado, en este ejemplo 121° C.

El tiempo de un ciclo de la operación discontinua del dispositivo de reacción es de 125 minutos, que constan de las fases: carga, 15, reacción, 30, evaporación instantánea,

371349



60 y descarga, 20.

En resumen, durante la fase de reacción de 30 minutos del ciclo de la operación discontinua, la temperatura en el dispositivo de reacción 1 tiende a aumentar muy rápidamente, debido a las condiciones adiabáticas bajo las que está teniendo lugar la reacción. Al sentir una temperatura mayor de 121° C, los medios de respuesta a la temperatura 5 actuarán sobre la válvula 7, con lo que se hace pasar el vapor a la línea 9, y se hace que disminuya la temperatura de la reacción, debido a esta operación de comunicación con la atmósfera que rebaja la presión en el dispositivo de reacción y produce ebullición adicional del disolvente, es decir, autorrefrigeración. La ventilación del dispositivo de reacción discontinuo durante el ciclo de reacción, de acuerdo con la invención, impide que la temperatura en el dispositivo de reacción exceda de un nivel predeterminado, y elimina el peligro de una posible explosión. El dispositivo de comunicación con la atmósfera provoca que sea disminuido el nivel de temperatura, con lo que no se alcanza el punto superior de enturbiamiento de la disolución homogénea de 1,3-butadieno-20 n-hexano.

N O T A

25

Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

30



1º. - Un método para impedir la acumulación excesiva de temperatura en un dispositivo de reacción, preferiblemente un dispositivo de reacción de tipo discontinuo, durante una reacción de polimerización, caracterizado por poner en comunicación con la atmósfera dicho dispositivo de reacción para permitir que los vapores se escapen de él cuando la temperatura dentro del dispositivo de reacción alcance un valor predeterminado.

2º. - Un método de acuerdo con el punto 1, caracterizado por el hecho de que la reacción dentro de dicho dispositivo de reacción es la polimerización catalítica de al menos una olefina en presencia de un disolvente hidrocarbonado y dicho dispositivo de reacción es puesto en comunicación con la atmósfera cuando la temperatura de la mezcla de disolvente hidrocarbonado y olefina alcanza un valor predeterminado por debajo del punto de enturbiamiento superior de la mezcla.

3º. - Un método de acuerdo con el punto 2, caracterizado por el hecho de que dicha mezcla comprende una solución de 1,3-butadieno y N-hexano.

4º. - Un método de acuerdo con los puntos 1, 2 ó 3, caracterizado por el hecho de que dichos vapores son condensados y el condensado es devuelto al dispositivo de reacción.

5º. - Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 4, caracterizado por el hecho de que suena una alarma tal como una campana cuando la temperatura dentro de dicho dispositivo de reacción alcanza dicho valor predeterminado.

6º. - Un método para impedir la acumulación excesiva de temperatura en un dispositivo de reacción.

304349



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.

5 Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

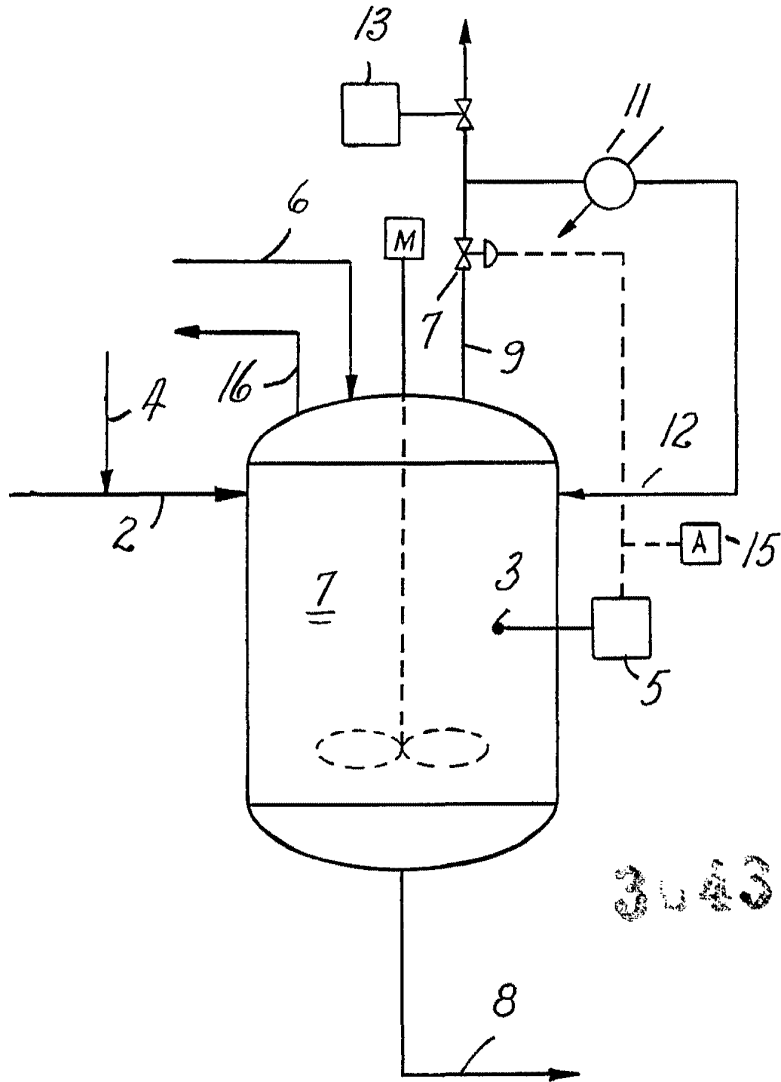
14 ENE 1963

Madrid,

P. A.
Alberto de Ezaburu
Por Poder.

304349

14



304349

Alberto de Lazaburu
Por Poderes