

351407

P - 37.620

Cas S.67/6

**Memoria descriptiva**



1 ABR. 1968

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE.

~~entidad de nacionalidad~~ sociedad anónima belga

con domicilio en 33, Rue du Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA RETIRADA DE UNA SUSPENSION DE POLIMEROS OLEFINICOS DESDE UN REACTOR" (Clase Internacional CO8f).



El presente invento concierne a un procedimiento para retirar una suspensión de polímeros olefínicos en reactores que funcionan de manera continua así como a un dispositivo que permite realizar el procedimiento.

5 En los diversos procedimientos de polimerización continua de monómeros no saturados, la retirada de los productos polimerizados desde el reactor de polimerización es un problema esencial cuya solución condiciona el buen funcionamiento del reactor así como la obtención de polímeros con propiedades constantes.

10 En el momento actual, según los procedimientos habitualmente utilizados, la retirada de los productos polimerizados se muestra como muy difícil y necesita retirar grandes cantidades de diluyente y de reactivos, que seguidamente es preciso separar del polímero y tratar con vistas a su recirculación el autoclave de polimerización.

15 El procedimiento y el dispositivo que constituyen el objeto del presente invento permiten evitar la mayor parte de estos inconvenientes.

20 El objeto del presente invento consiste en un procedimiento para retirar una suspensión de polímeros olefínicos en un reactor en el que se realiza de forma continua la polimerización de las olefinas a baja presión en un diluyente inerte en presencia de un catalizador de polimerización, procedimiento que consiste en retirar una cantidad sustancial de la suspensión bruta de polímero del reactor de polimerización y en verterla a una zona de decantación, en retirar, por una parte un caldo enriquecido con polímero, del que al menos una parte corresponde a la producción de polímero en el reactor y, por otra parte,



en recircular al reactor de polimerización el líquido diluido con polímero extraído del decantador.

5 Una variante del procedimiento antes descrito consiste en retirar del caldo enriquecido con polímero, además de la cantidad de caldo que corresponde a la producción de polímero del reactor, una porción suplementaria que se recircula al reactor.

10 El invento concierne igualmente a un procedimiento tal como se describe anteriormente, en el cual se introduce en el líquido diluido con polímero extraído del decantador y recirculado al reactor, al menos uno de los constituyentes del medio de reacción y en particular el monómero que ha de ser polimerizado y eventualmente el pico o complemento de diluyente y el agente de transferencia de cadena, introduciéndose el catalizador directamente en el reactor.

15 Una variante preferente del procedimiento del invento antes descrito reside en la regulación de las proporciones respectivas de caldo enriquecido con polímero y de líquido diluido con polímero que salen del decantador, por medio de una válvula de regulación montada sobre el conducto de recirculación del líquido diluido con polímero.

25 El invento concierne además a un dispositivo para realizar el procedimiento antes descrito.

Este procedimiento y este dispositivo son aplicables de una manera general a la retirada de polímeros obtenidos por polimerización continua de olefinas y más particularmente del etileno, del propileno, del 1-buteno, del 1-penteno, del 4-metilpenteno-1 y del 1,3 butadieno



así como por copolimerización de las olefinas entre ellas o con diolefinas conjugadas o no conjugadas.

5 El invento es aplicable a la retirada de los polímeros y de los copolímeros obtenidos bajo forma de partículas sólidas no disueltas en el diluyente inerte y que resultan de la polimerización de una o varias olefinas con ayuda de cualquier catalizador utilizable para la polimerización a baja presión.

10 Tales catalizadores son especialmente los catalizadores que contienen óxido de cromo al menos parcialmente en el estado hexavalente, depositado sobre soportes tales como el bióxido de silicio, el óxido de aluminio y los silicatos de aluminio o los catalizadores que resultan de la acción de compuestos reductores sobre compuestos de metales de los grupos IV A a VI A de la Tabla Periódica. Tales catalizadores son, por ejemplo, las combinaciones del cloruro de dietilaluminio o de triisobutilaluminio con un tetrahalogenuro de titanio, el tricloruro de titanio o el compuesto complejo de fórmula general  $3 \text{ Ti Cl}_3 \cdot 3 \text{ AlCl}_3$ .

15  
20  
25  
30 Son igualmente susceptibles de utilizarse los catalizadores soportados con alta reactividad, y en particular los obtenidos activando, con ayuda de un compuesto organometálico y preferentemente un trialcoholaluminio o un halogenuro de alcoholaluminio, el producto de la reacción entre un compuesto de un metal de transición y un soporte sólido constituido, por ejemplo, por un hidroxidocloruro de un metal bivalente, en particular el hidroxidocloruro de magnesio o de un fosfato inorgánico que contiene uno o varios grupos hidroxilos fijados sobre la mo-



lécua y/o agua de cristalización. En este caso, los com-  
puestos de metales de transición se escogen especialmen-  
te entre los halogenuros, los halógenos alcoxidos y los  
alcóxidos de metales de los grupos IV A, V A y VIA de la  
5 Tabla Periódica y más particularmente los derivados de  
titanio y de vanadio tales como  $TiCl_2$ ,  $Ti(OC_2H_5)_4$ ,  $Ti$   
 $(OC_2H_5)_3Cl$ ,  $VOCl_3$ ,  $VCl_5$  o  $VO(OC_2H_5)_3$ .

La polimerización se efectúa en presencia de un  
hidrocarburo líquido que sirve de diluyente, que es iner-  
te bajo las condiciones de polimerización y en el cual es  
10 insoluble la mayor parte del polímero bajo las condic-  
nes de polimerización.

Son diluyentes apropiados los hidrocarburos pa-  
rafinicos tales como los que contienen de 3 a 8 átomos de  
15 carbono por molécula y en particular el n-butano, el iso-  
butano, el n-pentano, el isopentano y n-hexano así como  
los hidrocarburos cíclicos saturados tales como el ciclo-  
hexano, el ciclopentano y el metilciclohexano.

Un diluyente particularmente apropiado en cier-  
tos casos es el monómero propiamente dicho, mantenido en  
20 el estado líquido bajo su presión de saturación.

La figura única aneja muestra esquemáticamente  
un dispositivo utilizable, entre otros, para la realiza-  
ción del invento.

El reactor de polimerización 1, calentado o en-  
25 friado por medio de una doble envolvente está provisto  
de un agitador 2, que permite un excelente removido del  
medio de reacción, y al menos una tubería no representada  
que permite la introducción del catalizador de polimeriza-  
30 ción.



La tubería 3 provista de una bomba 4 permite retirar de una manera continua una cantidad sustancial de la suspensión bruta de polímero desde el reactor 1 y enviarla con ayuda de la tubería 5 a un decantador 6, por ejemplo del tipo de ciclón.

Una parte del caldo concentrado descargado del separador 6 es enviada al reactor de polimerización 1 con ayuda del conducto 7, mientras que la otra parte que corresponde sensiblemente a la producción de polímero del reactor, es retirada de forma continua o periódica por la válvula 9 montada en la tubería 8.

Por otra parte, la suspensión diluida con polímero extraída del separador 6 es enviada al reactor de polimerización 1, por medio de un conducto 10 provisto de una válvula de regulación 11, cuya apertura condiciona el grado de espesamiento de la suspensión concentrada por la regulación de las proporciones respectivas de caldo enriquecido con polímero y de líquido diluido con polímero que salen del separador 6.

Igualmente, se han previsto una tubería 12 y una válvula 13 que permiten introducir en el líquido diluido con polímero, recirculado al reactor, los constituyentes del medio de reacción y especialmente el monómero, el diluyente y eventualmente un agente de transferencia de cadena, bajo condiciones en las que la reacción de polimerización no puede ser cebada por causa de la ausencia de catalizador sólido en suspensión.

Como aparato de decantación, pueden utilizarse, además de los separadores del tipo de ciclón, otros tipos clásicos de separadores tales como los depósitos de de-



cantación continua, separadores centri-ciclones o las centrifugas.

5 En calidad de autoclave de polimerización, puede utilizarse cualquier reactor que funcione de manera continua, y en particular un reactor con circuito cerrado y con trayecto de circulación continua.

10 Gracias al procedimiento y al dispositivo que constituyen el objeto del invento, se reducen de manera notable las cantidades de monómero no convertido y de líquido de suspensión que ha de ser tratado con vistas a su recirculación al reactor de polimerización.

Se limita igualmente la cantidad de etileno que ha de ser comprimido de nuevo y depurado con vistas a su recirculación al reactor.

15 Además, el dispositivo de acuerdo con el invento permite disolver previamente en la corriente del líquido diluido con polímero, extraído del separador, los constituyentes del medio de reacción tales como el monómero, el diluyente y eventualmente un agente de transferencia de cadena bajo condiciones en las que no puede cebarse la reacción a causa de la ausencia de catalizador sólido en suspensión.

20 Tal procedimiento es particularmente eficaz para evitar grandes heterogeneidades de concentración de los reactivos en ciertos puntos del reactor, las cuales pueden ser responsables de la formación de fracciones de polímero con propiedades indeseables. Una variante del dispositivo aplicado al procedimiento del invento consiste en utilizar el separador bajo condiciones en las que realiza  
30 una clasificación granulométrica de manera que separa un



caldo concentrado que no contiene más que partículas de tamaño superior a una cierta granulometría. Las partículas más finas, constituidas sobre todo por granos enriquecidos con catalizadores, son recirculadas acto seguido al reactor por el circuito del líquido diluido con polímero.

5

Operando de esta manera, se mejora la productividad del catalizador sólido evitando perder, haciéndolos salir prematuramente del reactor, granos ricos en catalizador y que han permanecido muy poco tiempo en el reactor de polimerización.

10

En este caso, se evitará, no obstante, disolver previamente el monómero u otros componentes reactivos en el líquido diluido con polímero recirculado al reactor, con el fin de evitar cualquier polimerización en la tubería de recirculación.

15

Ejemplo 1. A título de comparación con el procedimiento y con el dispositivo del invento, y para hacer observar mejor sus ventajas, se ha efectuado un ensayo de polimerización en el cual la retirada de la suspensión de polímero y la recirculación de los reactivos se efectúan de la manera clásica no utilizando el dispositivo puesto a punto por la solicitante.

20

Se utiliza un reactor de polimerización de etileno, con una capacidad de 200 litros, completamente lleno de líquido y por lo tanto sin volumen gaseoso, bajo condiciones en las que la concentración de etileno en el hexano utilizado como diluyente es de 3g por litro de hexano.

25

La cantidad de catalizador sólido introducido en el reactor es de 6 g/h.

30

27.3.68



Este catalizador está constituido por el producto de la reacción entre  $Mg(OH)Cl$  y  $TiCl_4$ , obtenido tal como se describe en la Patente francesa 1,448,320. Este catalizador está activado con triisobutilaluminio.

5 La presión de régimen que reina en el reactor es de 30 kg/cm<sup>2</sup> y la temperatura de la reacción es de 80°C. La concentración de polietileno en régimen del reactor es de 0,135 kg/l de hexano. La producción horaria de polietileno es de 6,750 kg/h.

10 Para una producción de 6,75 kg/h, la cantidad de hexano extraído del reactor y que debe ser tratado antes de su recirculación es de  $\frac{6,75}{0,135} = 50$  litros/hora, y

la cantidad de etileno no transformado es por lo tanto de  $3 \times 50 = 150$  g/h.

15 La cantidad de hexano arrastrado con el polietileno es reemplazada por una cantidad equivalente, o sea 50 litros/hora de disolvente nuevo de reposición. La cantidad de etileno introducido en el reactor es de  $6,750 + 0,150 \approx 6,9$  kg/hora. Si este etileno es disuelto previamente en el complemento de hexano, su concentración será de  $6,9/50 = 0,138$  kg/l de hexano.

20 Una solución también concentrada, introducida en un punto del reactor, crea allí una zona de concentración heterogénea que necesita seguidamente una agitación muy intensa del reactor con el fin de reducir la extensión y la importancia de esta zona de concentración elevada.

25 Ejemplo 2. Se aplica al reactor el dispositivo representado en la figura única aneja y se trabaja en las mismas condiciones de polimerización que se describen en



el ejemplo 1.

Se retira la suspensión bruta de polietileno con ayuda de la bomba 4 que tiene un caudal de 1.135 litros de suspensión por hora.

5 Esta suspensión es introducida seguidamente en el separador 6 en el que 500 litros de hexano por hora son separados bajo forma de un líquido transparente que no contiene prácticamente polímero.

10 El caldo concentrado es descargado del separador con un caudal de 635 l/h. Está constituido por 135 kg de polietileno/hora y por 500 l de hexano por hora. Para una producción, retirada por la válvula 8, igual a la del ejemplo 1, a saber 6,75 kg de polietileno por hora, la cantidad de hexano arrastrado por el polímero, y que por 15 lo tanto debe ser tratada antes de su recirculación, ya no es más que de  $500 \times \frac{6,75}{135} = 25$  l/h y la cantidad de etileno no transformado es por lo tanto de  $3 \times 25 = 75$  g/h.

Además, si se disuelven previamente los 6,825 kg de etileno en los 500 l/h de líquido diluido con polímero recogido del separador y destinado a la recirculación 20 al reactor, la concentración de esta solución ya no será más que de  $6.825/500 = 13,6$  g de etileno/litro.

Esta concentración de etileno en el hexano de recirculación, que es mucho más próxima a la concentración 25 media en el reactor, es aceptable y reduce de manera considerable los riesgos de heterogeneidad local en el reactor.

Bien entendido, puede limitarse todavía más la cantidad de disolvente arrastrado por el polietileno enriqueciendo todavía más con polímero la suspensión que sa- 30



le del separador. El límite de este enriquecimiento estará determinado por la posibilidad de bombear la suspensión concentrada para su recirculación al reactor.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica el 20 de marzo de 1967 Nº P. V. 41.257 se accoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### 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.-Procedimiento para la retirada de una suspensión de polímeros olefínicos desde un reactor en el que se realiza de manera continua la polimerización de las olefinas a baja presión en un diluyente inerte en presencia de un catalizador de polimerización, procedimiento que consiste en retirar una cantidad sustancial de la suspensión bruta de polímero desde el reactor de polimerización, y en verterla a una zona de decantación, en retirar por una parte caldo enriquecido con polímero del que al menos una parte corresponde a la producción de



polímero del reactor, y por otra parte, en recircular al reactor de polimerización el líquido diluido con polímero extraído del decantador.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se retira del caldo enriquecido con polímero, además de la cantidad de caldo que corresponde a la producción de polímero del reactor, una porción suplementaria que se recicla al reactor.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el líquido diluido con polímero, extraído del decantador y recirculado al reactor, se introduce al menos uno de los constituyentes del medio de reacción.

15 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque en el líquido diluido con polímero, extraído del decantador y recirculado al reactor, se introduce el monómero que ha de ser polimerizado y eventualmente el complemento de diluyente y el agente de transferencia de cadena, introduciéndose el catalizador en el reactor.

20

25 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se regulan las proporciones respectivas de caldo enriquecido con polímero y de líquido diluido con polímero que salen del decantador por medio de una válvula de regulación montada sobre el conducto de recirculación del líquido diluido con polímero.

30 6.- Dispositivo para la ejecución del procedimiento según las reivindicaciones precedentes, que comprende un reactor de polimerización que funciona de manera continua, una zona de decantación destinada a reci-



5           bir la suspensión bruta de polímero, un dispositivo de retirada del caldo enriquecido con polímero, eventualmente un circuito de recirculación al reactor de polimerización del caldo enriquecido con polímero, un circuito de recirculación al reactor de polimerización del líquido diluido con polímero, eventualmente provisto de un dispositivo de regulación del caudal y de un dispositivo que permite la introducción de los constituyentes del medio de reacción.

10           7.-Procedimiento para la retirada de una suspensión de polímeros olefínicos desde un reactor.

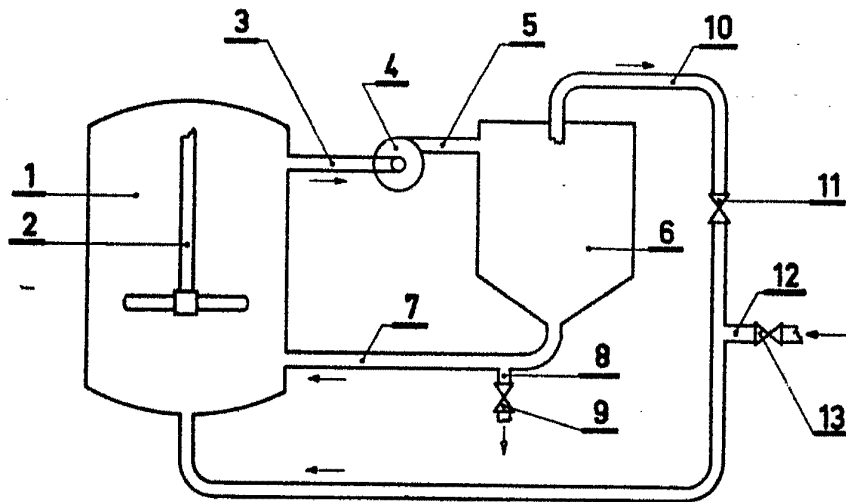
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

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

Madrid,           1 ABR. 1968  
P. A.

Albergo de Elizabeth  
*[Handwritten signature]*

351497



*[Handwritten signature]*  
Attest: *[Handwritten signature]*  
Solvay & Cie