

356513

P.-38.909

Cas S.67/28

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION **por 20 años**

a nombre de SOLVAY & CIE.

entidad / ~~de nacionalidad~~ belga

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

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA REGULACION DE LA POLIMERI-
ZACION DE OLEFINAS NORMALMENTE GASEOSAS"
(Clase Internacional CO8f CO8j)

13.8.68

21 AGO 1968

21 AGO



La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la regulación de la polimerización a baja presión de olefinas normalmente gaseosas en reactores que funcionan en continuo, así como un dispositivo apropiado que permite llevar a cabo el procedimiento.

Son bien conocidos procedimientos de polimerización a baja presión y en continuo de olefinas que utilizan un disolvente hidrocarbonado inerte como diluyente, un catalizador capaz de polimerizar las olefinas a baja presión y un agente de transmisión de cadena tal como el hidrógeno.

En estos diversos procedimientos de polimerización en continuo, la reabsorción rápida de perturbaciones que, si no se corrigiesen, darían lugar a una desviación no tolerable de las condiciones óptimas de reacción, es un problema esencial cuya resolución condiciona el buen funcionamiento de los reactores y por tanto la constancia de la cantidad de polímeros producida, así como la obtención de polímeros de propiedades uniformes.

La puesta a punto de un sistema de regulación eficaz, es decir, que reabsorba rápidamente las perturbaciones es, pues, necesaria para asegurar durante toda la polimerización el mantenimiento de las condiciones óptimas de reacción.

Se sabe, por otra parte, que el peso molecular de los polímeros, medido por su índice de fusión, es función de la temperatura de reacción, de las concentraciones absolutas en olefina y en hidrógeno del medio de reacción y, principalmente, de la relación de estas concentraciones.

En condiciones ideales de polimerización en con-

SECRET



tinuo, sería suficiente mantener constantes los caudales de los reactivos y la temperatura, para asegurar una marcha uniforme de la polimerización y la constancia del peso molecular de la poliolefina producida.

5 Sin embargo, la actividad media del catalizador en el reactor de polimerización puede sufrir perturbaciones como resultado particularmente de fluctuaciones en la actividad intrínseca del catalizador o en el envenenamiento de éste por las impurezas del disolvente o de los reactivos.

10 Estas perturbaciones de la actividad del catalizador llevan consigo una modificación de la cantidad de olefina polimerizada y por tanto también de la concentración de olefina en el reactor, si las extracciones de este último se operan de manera constante. Esta modificación afecta también a las concentraciones relativas en olefina y en hidrógeno en el reactor y, por consiguiente, al índice de fusión de los polímeros.

20 Para mantener el índice de fusión constante, se puede, en principio, actuar indiferentemente sobre los caudales de hidrógeno, de olefina o de catalizador a la entrada del reactor, o incluso sobre la temperatura del medio de reacción.

25 A primera vista, parece evidente actuar sobre el caudal de entrada del catalizador, puesto que se actúa así sobre la causa primaria de la perturbación, a saber, la variación de la actividad del catalizador en el reactor de polimerización. Sin embargo, se ha comprobado que no se consigue en este caso más que una corrección relativamente lenta de las perturbaciones.

SECRET



5 Se puede igualmente actuar sobre el caudal de entrada de hidrógeno en el reactor, pero en este caso se aparta el proceso cada vez más de las condiciones óptimas de marcha que se habrían fijado previamente y se obtiene, de todos modos, una reabsorción más rápida de las perturbaciones cuando se actúa sobre el caudal de entrada de la olefina.

10 No obstante, aplicada aisladamente, esta última solución presenta el inconveniente de dar lugar a variaciones de producción y de apartar igualmente el reactor de sus condiciones óptimas de funcionamiento.

15 La compañía solicitante ha descubierto que se pueden evitar todos estos inconvenientes actuando en primer lugar sobre el caudal de olefina que entra al reactor, y restableciendo a continuación las condiciones de marcha iniciales, mediante una acción lenta y progresiva sobre el caudal de catalizador introducido en el reactor.

20 El objeto de la presente invención consiste en un procedimiento para la regulación de la polimerización de olefinas normalmente gaseosas en un reactor que funciona en continuo, a baja presión y en presencia de un diluyente, de un catalizador de polimerización y de un agente de transferencia o transmisión de cadena, con el fin de producir, para una marcha prácticamente constante, polímeros olefínicos de peso molecular sustancialmente uniforme; procedimiento consistente en mantener constantes la temperatura del medio de reacción y los caudales de disolvente y de agente de transmisión de cadena introducidos en el reactor, en ajustar inmediatamente el caudal de
30 entrada de la olefina en respuesta a una variación de cau-



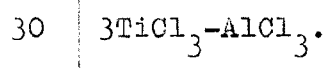
2 1 4 0 1 1 0 0 0

dal del efluente gaseoso liberado por la expansión del líquido extraído del reactor de polimerización, y en regular a continuación progresivamente el caudal de catalizador a la entrada del reactor con objeto de llevar de nuevo el caudal ajustado de olefina introducida al reactor a un valor fijo predeterminado.

Este procedimiento es aplicable de un modo general a la polimerización continua de olefinas normalmente gaseosas y más particularmente del etileno, del propileno, del buteno-1, del penteno-1, del 4-metilpenteno-1 y del butadieno, así como a la copolimerización de estos monómeros entre sí.

La invención es aplicable particularmente a la obtención de polímeros y de copolímeros en forma de partículas sólidas no disueltas en el diluyente inerte y resultantes de la polimerización de una o varias olefinas con ayuda de cualquier catalizador utilizable para la polimerización a baja presión.

Entre tales catalizadores merecen citarse particularmente los catalizadores que contienen óxido de cromo al menos parcialmente en estado hexavalente depositados sobre soportes tales como sílice, alúmina y silicatos de aluminio, o catalizadores soportados o no, resultantes de la acción de compuestos reductores sobre compuestos de metales de los grupos IV A y VI A de la tabla periódica. Estos últimos catalizadores son, por ejemplo, las combinaciones del cloruro de dietilaluminio o de triisobutilaluminio con el tetracloruro de titanio, el tricloruro de titanio o el compuesto complejo de fórmula general:



27 AGO

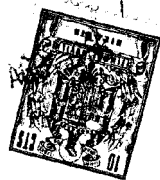


Son igualmente utilizables, los catalizadores soportados de alta reactividad y en particular los obtenidos activando, con la ayuda de un compuesto organometálico y, con preferencia, un alquilaluminio o un halogenuro de alquilaluminio, el producto de la reacción entre un compuesto de un metal de transición y un soporte sólido constituido, por ejemplo, por un hidroxiclорuro de un metal divalente, en particular el hidroxiclорuro de magnesio, o de un fosfato inorgánico que contiene uno o varios grupos hidróxilo fijados sobre la molécula y/o agua de cristalización. En este caso, los compuestos de metales de transición se eligen particularmente entre los halogenuros, los halógeno-alcóxidos y los alcóxidos de metales de los grupos IV A, V A y VI A de la Tabla periódica, y más particularmente los derivados del titanio y del vanadio, tales como $TiCl_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $VOCl_3$, VCl_5 , $VO(OC_4H_9)_3$.

La lista de catalizadores anterior no es, sin embargo limitativa, y el procedimiento que constituye el objeto de la invención se aplica del mismo modo a la regulación de la polimerización a baja presión de las olefinas en presencia de toda clase de catalizador.

La polimerización se efectúa en presencia de un hidrocarburo líquido que sirve de diluyente, el cual es inerte en las condiciones de polimerización.

Son diluyentes apropiados los hidrocarburos parafínicos, tales como los que contienen de 3 a 8 átomos de carbono por molécula y en particular el n-butano, el isobutano, el n-pentano, el isopentano, el hexano, el heptano, así como los hidrocarburos cíclicos saturados como el ciclohexano, el ciclopentano y el metilciclohexa-



no.

Un diluyente particularmente apropiado en ciertos casos es el propio monómero, mantenido en estado líquido bajo su presión de saturación.

5 El agente de transmisión de cadena utilizado para la regulación del peso molecular del polímero se elige entre los agentes bien conocidos en el estado actual de la técnica. Puede ser líquido o gaseoso. En este último caso, se recuperará al menos una parte del mismo
10 con la olefina en el efluente gaseoso que sale de la instalación de polimerización, y su caudal vendrá a añadir un incremento constante al caudal variable de olefina no polimerizada. Este caudal adicional no llega a perturbar el funcionamiento de la instalación de regulación
15 puesto que esta tiene en cuenta únicamente las variaciones del caudal efluente gaseoso y no el valor absoluto de este caudal.

20 El agente de transmisión preferido en el procedimiento que constituye el objeto de la invención, es el hidrógeno.

La invención concierne igualmente a un dispositivo para la ejecución del procedimiento de regulación, que comprende:

- 25 - un reactor de polimerización que funciona en continuo,
- un separador que asegura la separación de la suspensión de polímero en el diluyente y del efluente gaseoso liberado durante la expansión de la suspensión que sale del reactor,
- 30 - medios que aseguran la constancia de la tempe-

SECRET



5
10
15
20
25
30

ratura y de la presión en el reactor y en el separador,

- medios que mantienen constantes los caudales de disolvente y de agente de transmisión introducidos en el reactor,
- medios que aseguran la dependencia del caudal de olefina que entra al reactor con respecto al caudal de efluente gaseoso que sale del separador,
- medios que regulan la cantidad de catalizador introducido en el reactor de tal manera que el caudal ajustado de olefina introducida en el reactor sea llevado de nuevo progresivamente a un valor fijo predeterminado.

El reactor de polimerización utilizado no debe presentar características particulares con tal que pueda funcionar en continuo. Se prefiere, no obstante, utilizar un reactor totalmente lleno de líquido, pues de lo contrario, se constata una amortiguación de las perturbaciones que alcanzan al efluente gaseoso, como consecuencia de la presencia de una fase gaseosa en el reactor. Es muy adecuado un reactor de circuito cerrado y de recorrido de circulación continuo, pero no es en absoluto indispensable.

Los diferentes dispositivos y medios de regulación son del tipo corrientemente utilizado en las instalaciones de esta clase, siendo bien conocidos del técnico en este campo.

La figura única anexa muestra esquemáticamente un dispositivo utilizable para la realización del procedimiento descrito en la presente invención. Debe entender-



se bien, sin embargo, que la invención no se limita, en absoluto, al dispositivo particular que se describe seguidamente.

5 El reactor de polimerización 1 está provisto de un agitador 2 que permite una excelente agitación del medio de reacción. Este reactor está completamente lleno de líquido y funciona, por consiguiente, en ausencia total de fase gaseosa. Los gases presentes se encuentran en estado disuelto en el diluyente.

10 Un caudal de agua que circula por el interior del doble revestimiento 20 y por el cambiador de calor 25 a lo largo del circuito 21, regula la temperatura del medio de reacción. Esta se mide por medio del dispositivo de medida 47, cuya señal es transmitida al regulador 22.

15 La temperatura del agente de enfriamiento, se mide por el dispositivo de medida 48, cuya señal se transmite al regulador 23, la consigna del cual es gobernada por el regulador 22.

20 El regulador 23 acciona la válvula 24 que regula el caudal de la corriente de agua que circula por el cambiador de calor 25.

El sistema de regulación descrito arriba permite mantener constante la temperatura del medio de reacción.

25 El reactor de polimerización está provisto igualmente de los conductos 3,4,5 y 6 que permiten, respectivamente, la introducción de la olefina, del catalizador, del agente de transmisión, y del diluyente.

30 El caudal de diluyente, enviado al reactor de polimerización a través del conducto 6, se mantiene constante por medio de un sistema clásico de regulación de caudal,



2

que comprende un regulador 13 que actúa sobre el grado de
abertura de la válvula 12; la diferencia de presión regis-
trada al nivel del diafragma 11 se transmite al regulador
13 en forma de una señal normalizada emitida por el trans-
5 misor 37.

El caudal del agente de transmisión, enviado al
reactor de polimerización a través del conducto 5 y medi-
do por medio del captador 14, se mantiene constante gra-
cias al regulador 16 que actúa sobre el grado de abertura
10 de la válvula 15.

El caudal de la olefina, enviada al reactor de
polimerización a través del conducto 3, se regula median-
te la válvula 7, cuyo grado de abertura es gobernado por
el regulador 8.

La diferencia de presión registrada al nivel del
diafragma 26 se transmite al regulador 8 en forma de una
señal normalizada emitida por el transmisor 38.

La consigna impuesta al regulador 8 es transmiti-
da por el regulador 46 que recibe, en forma de una señal
20 normalizada emitida por el transmisor 42, la medida del
caudal del efluente gaseoso que sale del separador 27, cau-
dal medido por el diafragma 43.

El sistema de regulación descrito arriba permite
modificar el caudal de olefina a la entrada del reactor en
25 función de las variaciones del caudal del efluente gaseoso
que se escapa del separador, y obtener así una reabsor-
ción rápida de las diversas perturbaciones que motivan una
variación del caudal del efluente gaseoso. Este efluente
está constituido principalmente por la olefina no polime-
30 rizada, agente de transmisión y vapores de diluyente.



El catalizador se introduce en el reactor, en sus
pensión en el diluyente de polimerización, por el conduc-
to 4 provisto de una válvula 9 cuya abertura o cierre son
governados por el regulador 10 de tal manera que el cau-
dal de olefina, medido por el diafragma 26, pero habida
5 cuenta de la consigna impuesta al regulador 8 sea lleva-
do nuevamente de modo progresivo a un valor de consigna
fijo, determinado por vistas a la obtención de una produc-
ción dada y a fin de alcanzar las condiciones óptimas de
10 marcha del reactor.

La presión que reina en el reactor de polimeri-
zación, y que se mide por medio del captador 49, es man-
tenida constante por la válvula, cuyo grado de abertura
es gobernado por el regulador 17.

El conducto 19, provisto de la válvula 18, asegu-
ra la extracción continua de la suspensión bruta que con-
tiene el polímero, la olefina no polimerizada, el agente
de transmisión de cadena y el diluyente, y su conducción
al separador 27.

Las condiciones de expansión en el separador 27
y particularmente la presión y la temperatura, se mantie-
nen constantes gracias a reguladores de presión y de tem-
peratura. De ello se deduce que la variación del caudal del
efluente gaseoso transmitida por el diafragma 43 y el
25 transmisor 42, refleja bien la variación de la concentra-
ción en olefina en el reactor, dado que el caudal de agen-
te de transmisión de cadena en los gases de salida es sen-
siblemente el mismo que a la entrada del reactor y es prác-
ticamente constante.

El nivel del líquido en el separador 27 se regula



con ayuda de un sistema de regulación de nivel que comprende un captador 29 y un regulador 30 que gobierna el grado de abertura o de cierre de la válvula 31. Esta asegura la extracción periódica o continua de la suspensión de polímero desgasificada que se envía, a través del conducto 32, a la instalación de separación del polímero, no representada.

El efluente gaseoso se escapa del separador por el conducto 41 provisto de una válvula 40 gobernada por el regulador 39 en función de la presión que reina en el separador 27 y que se mide por medio del captador 51. Este dispositivo asegura la constancia de la presión reinante en el separador.

Se regula igualmente la temperatura del separador con ayuda de un sistema clásico de regulación de temperatura 35, análogo al sistema de regulación de temperatura del reactor de polimerización descrito anteriormente.

Ejemplos 1 a 4

En una instalación tal como la representada en la figura adjunta, se efectúan ensayos de polimerización en continuo y a baja presión de etileno en condiciones de regulación diferentes.

Se utiliza hexano como diluyente, hidrógeno como agente de transmisión de cadena y, como catalizador, el producto de la reacción entre $Mg(OH)Cl$ y $TiCl_4$, obtenido como se describe en la patente belga n^o 650.679, estando activado dicho catalizador por triisobutilaluminio.

El reactor de polimerización tiene una capacidad de 200 litros.



En el ejemplo 1, resumido en la Tabla 1 a continuación, se indican las condiciones ideales de régimen de la polimerización en ausencia de perturbaciones.

5 En los ejemplos 2,3 y 4, se muestra el efecto de perturbaciones resultantes de fluctuaciones en la actividad del catalizador o en el envenenamiento de éste por las impurezas del diluyente o de los reactivos.

10 En el ejemplo 2, se efectúa la polimerización sin corregir los caudales de entrada de etileno y de catalizador, manteniéndose constantes éstos durante toda la polimerización.

15 Se observa, en este caso, que una disminución del rendimiento en la polimerización provoca un aumento de la concentración de etileno en el reactor, desde 3 hasta 3,72 g/l, lo que conduce a una disminución del índice de fusión del polímero y a un aumento de su peso molecular.

20 Resulta, pues, de esta disminución de la actividad del catalizador, una reducción de la cantidad de polietileno producida y una modificación de su calidad como consecuencia del aumento de su peso molecular.

25 En el ejemplo 3, se efectúa la polimerización corrigiendo el caudal de entrada del etileno en función del caudal de salida del efluente gaseoso, pero manteniendo constante el caudal de catalizador durante toda la operación.

Una disminución de la actividad del catalizador conduce a una disminución del rendimiento de la polimerización y como resultado de ello a un aumento de la concentración de etileno en el reactor.

30 Este aumento de la concentración de etileno es



detectado por la medida de un caudal acrecentado del efluen-
te gaseoso, caudal medido por medio del diafragma 43.

5 El regulador 46, que recibe en forma de una señal
normalizada emitida por el transmisor 42, la medida del
caudal del efluente gaseoso, gobierna por intermedio del
regulador 8 una disminución a 5,55 kg/h del caudal del
etileno a la entrada del reactor, y permite así mantener
constante en 3 g/l la concentración de etileno en el reac-
tor y por consiguiente la obtención de polímeros de peso
10 molecular uniforme.

Sin embargo, la disminución del caudal del etileno
no a la entrada del reactor provoca una disminución de la
producción de polímero, desde 6,75 hasta 5,4 kg/h, y una
modificación de las condiciones de marcha del reactor, que
15 no son ya las condiciones óptimas establecidas inicialmen-
te.

En el ejemplo 4, se efectúa la polimerización uti-
lizando el sistema de regulación que constituye el objeto
de la invención. Se corrige rápidamente el efecto de la
20 perturbación reflejado por el aumento del caudal de efluen-
te gaseoso, restableciendo, por un aumento inmediato del
caudal de etileno a la entrada, la concentración de etileno
en el reactor, de 3 g/l de hexano, lo que permite ob-
tener polímeros cuyo índice de fusión y por consiguiente
25 en el peso molecular es constante, y se restablece en su
valor inicial, 6,75 kg/h, la producción de polietileno me-
diante un aumento lento y progresivo desde 6 hasta 7,5 g/h,
del caudal de catalizador a la entrada del reactor a fin
de volver a llevar el caudal de etileno entrante, hasta
30 el valor de consigna predeterminado (6,9 kg/h).



Tabla I

Condiciones

Ejemplos

	1	2	3	4
Caudal de etileno	6,9	6,9	5,55	6,9
Caudal de hexano	50	50	50	50
Caudal de catalizador	6	6	6	7,5
Temperatura del reactor	80	80	80	80
Presión en el reactor	30	30	30	30
Producción horaria de polietileno	6,75	6,71	5,4	6,75
Densidad de la suspensión en régimen	0,135	0,134	0,108	0,134
Caudal de hidrógeno	5	5	5	5
Concentración de hidrógeno	0,1	0,1	0,1	0,1
Concentración de etileno	3	3,72	3	3
Índice de fusión	10	6,5	10	10
(ASTM D 1238-57 F)				
Condiciones de expansión en el separador				
Temperatura	60	60	60	60
Presión	1,2	1,2	1,2	1,2
Caudal de salida del efluente gaseoso	417	494	417	417
Composición del efluente gaseoso				
etileno	22	24	22	22
hidrógeno	14	11,5	14	14
hexano	64	64,5	64	64



La tabla 1 que figura a continuación resume las diferentes condiciones de la polimerización, después de la aparición de la perturbación que reduce la actividad del catalizador, y de la acción eventual del sistema de regulación.

5

Los datos relativos a los ejemplos 2, 3 y 4 deben compararse con los del ejemplo 1, que da las condiciones óptimas de marcha del reactor.



21 AG

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Francia el 1 de Agosto de 1.967, bajo el número 116.431 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- 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:

- 10 1.- Procedimiento para la regulación de la polimerización de olefinas normalmente gaseosas en un reactor que funciona en continuo, a baja presión, en presencia de un diluyente, de un catalizador de polimerización y de un agente de transmisión de cadena, a fin de producir cantidades prácticamente constantes de polímeros olefínicos de peso molecular prácticamente uniforme, caracterizado por el hecho de que se mantienen constantes la temperatura del medio de reacción y los caudales de disolvente y de agente de transmisión de cadena introducidos en el reactor, se
- 15
- 20 ajusta inmediatamente el caudal de entrada de la olefina en respuesta a una variación del caudal del efluente gaseoso liberado por la expansión del líquido extraído del reactor de polimerización, y se regula a continuación progresivamente el caudal de catalizador a la entrada del reactor

14.8 .68

- 17 -



con objeto de llevar de nuevo el caudal ajustado de olefina introducida en el reactor a un valor fijo predeterminado.

5 2.- Dispositivo para la ejecución del procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por comprender un reactor de polimerización que funciona en continuo un separador que asegura la separación de la suspensión de polímero en el diluyente y del efluente gaseoso liberado, como consecuencia de la expansión del líquido que sale del reactor, medios que aseguran la constancia de la temperatura y de la presión en el reactor y en el separador, medios que mantienen constantes los caudales de disolvente y de agente de transmisión de cadena introducidos en el reactor, medios que aseguran la dependencia del caudal de la olefina que entra al reactor respecto del caudal del efluente gaseoso que sale del separador, medios que regulan la cantidad de catalizador que se introduce en el reactor, de tal manera que el caudal de olefina introducido en el reactor sea llevado de nuevo progresivamente a un valor fijo predeterminado.

10 3.- Procedimiento para la regulación de la polimerización de olefinas normalmente gaseosas.

15 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.



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

Madrid, 21 AGO. 1968

P.A.

Alberto de Elizaga
Alberto de Elizaga
P. A. 1968

14.8.68
JJV.

