

372641

25 SEP. 19



P.-43.013

Brev-RVH/AD
Cas S. 68/47

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

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

a nombre de SOLVAY & CIE

entidad / de nacionalidad belga

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

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE POLIMEROS Y
COPOLIMEROS DE OLEFINAS CON CONSISTENCIA CAUCHOIDE
O PEGAJOSA" (Clase Internacional C08f)

25 SEP 1971

El presente invento concierne a un procedimiento para la recuperación, por medio de agua caliente, de poliolefinas de consistencia cauchoides o pegajosa, polimerizadas en un medio hidrocarbonado.

5 Los polímeros y copolímeros de olefinas cauchoides, fabricados según procedimientos de baja presión, se obtienen habitualmente bajo forma de una solución o de una suspensión en un disolvente inerte en el cual están disueltos los monómeros que no han reaccionado, o también en suspensión en los monómeros mantenidos
10 al estado líquido. Estas soluciones o suspensiones son muy difíciles de transportar dado que el polímero tiende a formar aglomerados y a obstruir las canalizaciones. Se prefiere en general tratarlas directamente al salir
15 del reactor de polimerización para efectuar la separación del polímero desde los monómeros y desde el disolvente o diluyente eventual.

20 Por razón de las propiedades autoadhesivas del polímero a la temperatura a la que se efectúa la polimerización, es imposible prácticamente separarlo del medio reduciendo la presión y dejando evaporarse el disolvente. Igualmente, los procedimientos de separación basados en la filtración o la centrifugación presentan
25 el grave inconveniente de dar lugar a la formación de masas compactas que se integran difícilmente en una cadena continua de acabado. Además, estas masas están con la mayor frecuencia contaminadas por restos sólidos de catalizador o por oclusiones de medio líquido que son molestas en la sucesión de las operaciones de puesta en

372641

2900



práctica.

Ya se han efectuado muy numerosas tentativas para aportar una solución elegante al problema de la recuperación de las poliolefinas cauchoides y de su separación desde los monómeros y desde el disolvente o diluyente eventual. Así, ya se ha propuesto mezclar el fluido saliente del reactor de polimerización con agua caliente y con vapor recalentado (véase patente USA 2.726.234 de 6.12.1952a nombre de Standard Oil). No obstante, se presentan serias dificultades cuando se pone en práctica este procedimiento introduciendo simplemente la solución o la suspensión de polímero en una cuba parcialmente llena de agua calentada y agitada por la inyección de vapor. En efecto, se producen frecuentemente incrustaciones y aglutinaciones en las zonas de la cuba en que la agitación es menos importante. Además, cuando el medio de polimerización contiene constituyentes cuyo punto de ebullición es relativamente elevado, la separación es imperfecta y la suspensión acuosa contiene siempre cantidades apreciables de este constituyente. Por esta razón es por la que este procedimiento no conviene especialmente en la recuperación de terpolímeros de etileno-propileno que contienen un dieno con punto de ebullición elevado. En este caso, para separar y recuperar el dieno que no ha reaccionado, es indispensable siempre someter a la suspensión acuosa a una separación con vapor de agua realizada bajo presión reducida. Esto puede ocurrir igualmente con la recuperación de ciertos polímeros, tales como los polibutadienos, que tienen tendencia a absorber los disolventes utilizados en el curso de la

372641

230



polimerización.

Se ha encontrado ahora un procedimiento que permite, en una única operación, recuperar las poliolefinas de consistencia cauchoide o pegajosa, al salir
5 del reactor de polimerización, bajo la forma de una suspensión acuosa fácil de tratar en una instalación continua de acabado y separar totalmente los monómeros que no han reaccionado así como el disolvente o diluyente eventual.

10 El procedimiento que constituye el objeto del presente invento consiste en introducir la solución o suspensión de polímero o de copolímero que sale del reactor de polimerización en la parte superior de una columna de expansión recorrida por una suspensión acuosa del
15 polímero o copolímero que circula con gran caudal y en cascadas sucesivas en el interior de la columna, en retirar la suspensión acuosa al pie de la columna por medio de una bomba, en tomar la fracción de suspensión acuosa que corresponde a la cantidad de polímero o de copolímero
20 producido en promedio en el reactor, en recircular el resto de la suspensión acuosa en la parte superior de la columna, en compensar la toma efectuada por una adición de agua, y en evacuar bajo forma de vapor el o los monómeros que no han reaccionado, así como el disolvente o
25 diluyente eventual.

Numerosos polímeros o copolímeros cauchoides, fabricados a partir de olefinas que comprende uno o varios sobles enlaces en su molécula, pueden ser recuperados y purificados por el procedimiento del invento.
30 Cítense especialmente los de etileno, propileno, buteno-1,



230

isobuteno, hexeno-1, butadieno, isopreno, hexadieno-1,4, dicitopentadieno, metilén-norborneno y etilidén-norborneno. El procedimiento conviene especialmente bien para recuperar los polímeros con consistencia netamente cauchoi-

5 de tales como los poliisobutenos, polibutadienos, copolímeros de etileno-alfa-olefina, terpolímeros de etileno-propileno-dieno o poliisoprenos. Permite recuperarlos bajo forma de partículas no aglomeradas y que presentan una buena morfología. El procedimiento se aplica con gran

10 ventaja a los polímeros fabricados a partir de monómeros difícilmente volatilizables, tales como dicitopentadieno, o derivados de norborneno. Gracias a él, la casi totalidad de los monómeros que no han reaccionado puede recuperarse con mucha facilidad y recircularse al reactor

15 de polimerización.

El procedimiento se aplica igualmente a la separación de polímeros no propiamente elastómeros, pero que presentan una consistencia pegajosa, tales como copolímeros de etileno con alfa-olefinas superiores tales

20 como propileno y buteno, que no contienen más que una proporción limitada de estos comonómeros y presentan por esta razón un caracter de material plástico.

En general, la polimerización de las olefinas se realiza a presión moderada en medio líquido y

25 en presencia de un catalizador, ya sea bajo forma sólida, ya sea disuelto en el medio de polimerización. Se utilizan especialmente como catalizadores, óxidos de cromo hexavalente depositados sobre un soporte oxidado sólido, derivados organometálicos de metales alcalinos, o también

30 derivados de titanio o de vanadio asociados con compues-

372641



tos organometálicos. El constituyente principal del medio líquido es bien un disolvente inerte, por ejemplo, alcano o cicloalcano, bien uno de los monómeros. El polímero formado se encuentra en solución o bajo forma de partículas dispersadas en el medio líquido según se trate de un procedimiento denominado en solución o en suspensión.

Las temperaturas de polimerización dependen entre otras cosas de la naturaleza de los monómeros, de la del catalizador y del tipo de procedimiento (en solución o en suspensión). Así, la temperatura de la solución o de la suspensión que sale del reactor de polimerización, que debe ser tratada según el procedimiento del invento, puede variar en una medida muy grande. Por ejemplo, los poliisobutenos polimerizados en masa en presencia de catalizadores del tipo de Friedel-Crafts salen del reactor a -80°C . Por el contrario, el polietileno fabricado en solución a baja presión es evacuado del reactor a más de 130°C .

Del mismo modo, la presión de polimerización es igualmente muy variable según los procedimientos. En todos los casos, debe ser suficiente para mantener el medio en estado líquido. Por esta razón, alcanza frecuentemente valores del orden de 30 a 50 kg/cm^2 . Por ejemplo, la copolimerización del etileno y de propileno se realiza en suspensión en propileno mantenido al estado líquido hacia 40°C bajo una presión de 35 kg/cm^2 . Además, la expansión en la columna de expansión utilizada para llevar a cabo el invento, en general es del orden de la presión atmosférica de manera que favorezca la evaporación de los monómeros y del diluyente o disolvente eventual. Por lo

372641



lanto es frecuentemente necesario interponer un dispositivo que cree pérdidas de carga entre el reactor y la columna de expansión de manera que se mantenga la presión en el reactor. Igualmente se puede no poner el reactor directamente en comunicación con la columna de expansión sino en lugar de ello, hacerlo verter en una o varias esclusas dispuestas en paralelo. En este caso, la inyección de la solución o de la suspensión de polímero en la columna de expansión puede no ser continua y de caudal constante. Ocurre lo mismo si el dispositivo de reducción de la presión es de caudal variable y sirve para regular la presión en el reactor.

Después de haber permanecido eventualmente en una esclusa o de haber sido laminada en un dispositivo de reducción de la presión, la solución o suspensión de polímero es introducida en la parte superior de la torre de expansión. Esta torre de expansión es regada interiormente por medio de una suspensión acuosa del polímero que circula en circuito cerrado. A este efecto, la suspensión acuosa que ha llegado a la parte inferior de la columna es recogida directamente por medio de una bomba y es recirculada a la parte superior de la columna. Una pequeña parte de la suspensión es tomada, no obstante, y evacuada hacia las etapas de acabado del polímero. Esta toma corresponde en promedio a la cantidad de polímero introducido en la columna que proviene del reactor. Se puede efectuar directamente en la parte inferior de la columna, en la canalización aguas arriba de la bomba o, más cómodamente, aguas abajo de ésta. Se puede realizar de modo continuo o discontinuo. Tam-

372641



29

5 también se pueden modificar ventajosamente de modo automático el caudal o la duración de toma de manera que se mantenga constante el nivel de la suspensión acuosa en la parte inferior de la columna, o se regule la concentración en polímero de la suspensión acuosa.

10 La presión a la cual se mantiene la torre de expansión se escoge en función de la naturaleza de los monómeros y del disolvente eventual que se ha de recuperar. Depende igualmente de la temperatura que reina en la torre de expansión. Si los constituyentes del medio líquido son poco volátiles o tienen tendencia a quedar absorbidos en el polímero, es interesante reducir la presión hasta valores tan pequeños como $0,05 \text{ kg/cm}^2$. Esto ocurre por ejemplo en la recuperación de terpolí-
15 meros de etileno-propileno-dieno. En efecto, los dienos utilizados son en general productos relativamente pesados. Esto ocurre también para la recuperación de los polibutadienos fabricados en solución, para los cuales es difícil recuperar la totalidad del disolvente. En contra
20 posición, no hay ninguna ventaja en reducir exageradamente la presión cuando la recuperación de los constituyentes del medio líquido de polimerización es fácil. Se trabaja entonces a una presión inferior a 2 kg/cm^2 y preferentemente en las proximidades de la presión atmosférica. La presión en la torre de expansión puede experimentar también variaciones en el curso del tiempo. Así, cuando la solución o la suspensión de polímero que sale
25 del reactor es introducida por intermedio de una esclusa, se produce una subida brusca de presión en la abertura
30 de ésta.

372641



25

La temperatura de la suspensión acuosa que se introduce en la parte superior de la torre de expansión depende también de las condiciones particulares de la operación. Se escoge en función especialmente de la naturaleza del polímero y de su tendencia a formar en caliente aglomerados así como de la naturaleza de los constituyentes del medio líquido de polimerización. Condiciona la temperatura que reina en el interior de la torre de expansión. Así, en la recuperación de terpolímeros de etileno-alfa-olefina-dieno, se efectúa el lavado interno de la torre de expansión con una suspensión acuosa de terpolímero cuya temperatura está comprendida entre la temperatura ambiente y 100°C. Por el contrario, para recuperar las poliolefinas fabricadas en suspensión en un alcano o un cicloalcano, se puede trabajar a 60-90°C, por ser menos volátiles los constituyentes principales del medio líquido.

Para mantener la suspensión acuosa a la temperatura más favorable, conviene enfriarla o recalentarla según las condiciones particulares de cada operación. Para efectuar esto, se puede integrar, por ejemplo, un intercambiador de calor en el circuito de recirculación de la suspensión acuosa; se sitúa con la mayor frecuencia aguas abajo de la bomba. El caudal de fluido calefactor o refrigerador puede ser regulado ventajosamente de modo automático en función de la temperatura de la suspensión acuosa medida justamente antes de que ésta sea reinyectada en la columna de expansión o también al salir de la columna.

La fracción de suspensión acuosa tomada

372641



del circuito puede ser separada después del paso por el intercambiador. Este modo de proceder permite alimentar la cadena de acabado del polímero por medio de una suspensión acuosa de temperatura constante.

5 Se puede también regular la temperatura de la suspensión acuosa modificando la temperatura del agua añadida en el circuito de la suspensión acuosa para compensar la cantidad de agua evacuada en el curso de la toma. Finalmente, cuando la suspensión acuosa debe ser recalentada, se puede realizar este recalentamiento por inyección de vapor ya sea en el circuito de recirculación, ya sea en el fondo de la columna de expansión, de manera que se mejore la agitación. En ciertos casos, el recalentamiento es indispensable para proporcionar las calorías necesarias para la evaporación de los monómeros.

10

15

La concentración en polímero de la suspensión acuosa se escoge en función de la tendencia del polímero a formar aglomerados y a provocar obstrucciones. No obstante, es siempre bastante pequeña, comprendida en general entre 0,1 y 20% en peso, de manera que se asegura un barrido eficaz de la columna de expansión. Es preferible que el caudal de suspensión sea mucho más importante que el de la suspensión o solución de polímero que sale del reactor. Esto debe ocurrir particularmente cuando la columna de expansión es alimentada irregularmente con polímero, por ejemplo, por medio de un dispositivo de esclusas. En general, el caudal de suspensión acuosa es de 10 a 2000 veces el de la suspensión o solución de polímero al salir del reactor. De esta ma-

20

25

30

372641



5 nera, la temperatura y la concentración de la suspensión acuosa son afectadas muy poco por perturbaciones en la alimentación con polímero. Cuando la polimerización se efectúa a temperatura elevada, se corre el riesgo también de que se formen puntos calientes en la columna de expansión. Este riesgo es eliminado también cuando el caudal de suspensión es importante con relación al de la solución o suspensión muy caliente que sale del reactor.

10 En el procedimiento del invento, la suspensión acuosa de polímero se desplaza en el interior de la columna de expansión formando, a partir del punto de inyección en la parte superior de la columna hasta la parte inferior en que la suspensión es recogida por la bomba, una serie de cascadas sucesivas. Para que el lavado en el interior de la columna sea lo más eficaz
15 que sea posible, es deseable que la altura de caída de cada una de estas cascadas sea relativamente pequeña (de 20 a 60 cm por ejemplo). De esta manera, la suspensión acuosa experimenta un removido constante y la superficie de intercambio entre la suspensión y la fase vapor es renovada constantemente.

20 Un modo particular de realización del invento comprende la división en la parte superior de la columna de la suspensión acuosa en varios chorros. Este modo de proceder mejora las posibilidades de intercambios caloríficos y de materiales.

30 La circulación es cascadas sucesivas se puede efectuar fácilmente haciendo rebotar el o los chorros de suspensión acuosa sobre obstáculos inclinados una vez en un sentido y otra vez en otro. La forma y el

372641



modo de fijación de estos obstáculos deben ser estudiadas para que no existan zonas muertas en el interior de la columna en que sería insuficiente el barrido con la suspensión acuosa. La inclinación de los obstáculos puede variar por la altura de la columna, encontrándose los menos inclinados con relación a la vertical en la parte superior de la columna, allí donde la energía cinética adquirida por la suspensión acuosa es la más pequeña:

Aunque en la mayoría de los casos no sea esto necesario, las superficies inclinadas destinadas a provocar la circulación en forma de cascadas sucesivas pueden estar animadas de movimientos continuos o intermitentes destinados a despegar los aglomerados que hubieran podido formarse sobre estas superficies.

Es preferible que la suspensión acuosa y la suspensión o solución de polímero que sale del reactor de polimerización sean introducidos en la parte superior de la columna de manera que se encuentren lo más cerca posible del punto de introducción de la suspensión o solución de polímero. En efecto, a partir de la llegada a la columna de expansión, el medio líquido de polimerización se volatiliza y la concentración de polímero aumenta con mucha rapidez. Se corre entonces el riesgo de la aglutinación del polímero. Esta puede ser evitada mezclando directamente la suspensión acuosa con el medio de polimerización, preferentemente creando un choque entre los dos chorros líquidos. Se pueden introducir de esta manera la suspensión acuosa y el fluido saliente del reactor por canalizaciones concéntricas que aseguran un mezclado íntimo e inmediato de los fluidos.

372641



Trabajando de esta manera, se provoca la formación de partículas relativamente finas de polímero que, por razón de la elevada dilución y del removido intenso de la suspensión acuosa, no tienen tendencia a aglutinarse.

5 La parte inferior de la columna está llena con suspensión acuosa y sirve de recipiente de alimentación de la bomba de recirculación. Es deseable que la cantidad de suspensión acuosa no sea demasiado importante, ya que en el caso contrario, la agitación creada por la caída de la suspensión acuosa y por la toma efectuada por la bomba no serían ya suficientes para impedir la decantación y la aglomeración de las partículas de polímero. Se puede mejorar además esta agitación haciendo uso de un dispositivo rotativo de paletas o derivando un pulsador de pistón. También conviene evitar que 10 el nivel de la suspensión acuosa descienda a un valor demasiado bajo dado que la bomba podría arrastrar entonces fase vapor.

20 De modo ventajoso se puede regular automáticamente el nivel de la suspensión acuosa que se encuentra al pie de la columna actuando, por ejemplo, sobre la cantidad de suspensión tomada y no recirculada o también haciendo variar la cantidad de agua introducida en el circuito para compensar la tomada con el polímero. Esta segunda manera de trabajar es especialmente interesante ya que permite utilizar las modificaciones de la cantidad de suspensión acuosa tomada y no recirculada para asegurar la constancia de la concentración en polímero de la suspensión acuosa.

30 Al salir de la columna de expansión, la

372641



suspensión acuosa es recogida por una bomba cuyo orificio de aspiración está situado preferentemente más abajo del nivel de la suspensión acuosa en la parte inferior de la columna de manera que se eviten los riesgos de descebado. La bomba es de cualquier tipo. Dada la naturaleza del medio a transportar, se prefiere no obstante utilizar una bomba centrífuga con rueda abierta cuyas juntas de estanqueidad son barridas por una corriente de agua pura a presión.

Frecuentemente, es necesario incorporar en las poliolefinas ciertos aditivos destinados por ejemplo a aumentar su resistencia al envejecimiento. Para ciertos polímeros elastómeros, es deseable también, para disminuir su tendencia a aglutinarse bajo su propio peso cuando son almacenados, tratarlos por medio de agentes humectantes tales como ácidos grasos de cadena larga y sus derivados. Todos estos aditivos pueden ser introducidos ventajosamente bajo una forma fluida en la torre de expansión preferentemente en un lugar en que la agitación sea muy intensa. Los aditivos solubles en agua pueden ser disueltos en el agua de aportación introducida en el circuito de la suspensión acuosa. Para los aditivos insolubles en agua, se puede utilizar una solución en uno de los monómeros o en el disolvente o diluyente de polimerización.

La columna de expansión contiene también una fase vapor constituida por vapor de agua, por el o los monómeros, por el disolvente o diluyente eventual, así como por otras sustancias volátiles presentes en el medio de polimerización, como los agentes de transferencia

372641



5 cia de cadena gaseosos. Esta fase vapor es evacuada preferentemente por la parte superior de la columna. En efecto, la mayoría de los constituyentes del medio de polimerización están completamente volatilizados a partir de su entrada en la columna y es preferible extraerlos inmediatamente de manera que se evite que un caudal gaseoso importante se desplace en el interior de la columna. El dispositivo de evacuación de la fase vapor puede comprender un deflector que evite el arrastre de gotitas.

10 La fase vapor que abandona la torre de expansión es condensada generalmente y después fraccionada de manera que se recuperen los diversos constituyentes bajo forma separada. Los monómeros, el diluyente o disolvente, agentes de transferencia de cadena gaseosos, etc., son recirculados a la polimerización después de haber sido sometidos a diversos tratamientos de depuración especialmente, en muchos casos, para eliminar de ellos totalmente el agua.

15 En la concepción de la columna de expansión, no hay que perder de vista el hecho de que, como consecuencia de una obturación de canalización, la presión puede aumentar bruscamente en el interior de la columna. Es prudente prever una válvula de seguridad o un disco de rotura en un lugar en que las posibilidades de incrustación y de puesta fuera de servicio del dispositivo de seguridad sean las más reducidas. Se puede situar ventajosamente este dispositivo sobre la canalización de evacuación de la fase vapor.

20 Una fracción de la suspensión acuosa se

372641



toma y no recircula para evacuar hacia el acabado una cantidad de polímero que corresponde a la producción media del reactor. La cantidad de agua que es evacuada al mismo tiempo que el polímero debe ser reemplazada por una aportación correspondiente. Esta aportación puede realizarse en cualquier lugar del circuito de suspensión acuosa. Si, en la columna de expansión, existen zonas en que son de temer las incrustaciones, se puede introducir ventajosamente la aportación de agua en estas zonas. La cantidad de agua introducida puede servir también, tal como se ha dicho, para regular el nivel de la suspensión acuosa que permanece en la parte inferior de la columna o también la concentración en polímero de la suspensión. Se puede regular también la temperatura de la suspensión acuosa haciendo variar la del agua de aportación. Finalmente, este agua puede ser introducida bajo forma de vapor en cualquier parte del circuito de suspensión acuosa cuando es conveniente aportar un gran número de calorías a la suspensión.

La fracción de la suspensión acuosa que es tomada y abandona el circuito de la suspensión acuosa, es tratada a continuación para separar el polímero según uno u otro de los métodos clásicos de separación de los sólidos: filtración, decantación, centrifugación, etc. El polímero es a continuación secado y tratado en cadena de acabado. El agua recuperada durante la separación puede ser reinyectada ventajosamente en el circuito de la suspensión acuosa para compensar la tomada con el polímero. Esta recirculación es especialmente interesante si la suspensión debe ser recalentada, o si ésta

372641



contiene un aditivo a incorporar en el polímero. Eventualmente, antes de ser recirculada, esta puede ser depurada de ciertas sustancias tales como los residuos catalíticos que proporcionarían el riesgo de acumularse en la suspensión acuosa.

El alcance del invento será comprendido mejor gracias a la descripción, que va a seguir, de un tipo de realización práctica. Esta descripción está dada a título de ilustración del invento y se refiere a las Figuras 1 y 2.

La Figura 1 ilustra esquemáticamente la disposición de los aparatos y canalizaciones destinados a recuperar el polímero que sale del reactor de polimerización.

La Figura 2 proporciona una vista en sección esquemática de la torre de expansión conforme al invento utilizada en este tipo de realización práctica.

Según la Figura 1, el reactor de polimerización 1 es alimentado con monómeros, diluyente o disolvente, catalizadores, agente de transferencia de cadena, ya sea en mezcla, ya sea separadamente por las canalizaciones 2. El reactor de cuba 1 está provisto de un agitador de paletas y de una doble envolvente no representada que permite la aportación o la evacuación de calorías. El medio de polimerización es mantenido, por una regulación apropiada, a una presión y temperatura constantes. La polimerización se efectúa de modo continuo y el polímero producido es evacuado, bajo forma de suspensión o de solución, por el fondo de la cuba. La canalización de evacuación está provista de una válvula

372641



vula 3, destinada a crear una pérdida de carga suficiente entre el reactor y la torre de expansión. Haciendo variar la abertura de esta válvula, se puede regular la presión en el reactor de polimerización. Por la canalización 4, la solución o suspensión de polímero es introducida en la parte superior de la torre de expansión 5.

Se pueden también agrupar los fluidos salientes de varios reactores en una única canalización para tratarlos en una única torre de expansión. De modo inverso, también se puede dividir el fluido saliente que sale de un único reactor para tratarlo en diversas torres de expansión, lo cual garantiza una seguridad de funcionamiento más elevada.

La torre de expansión 5 es alimentada en su parte superior con suspensión acuosa de polímero por la canalización 6. En la parte inferior de la columna, la suspensión acuosa enriquecida con polímero es evacuada por la canalización 7. Pasa a continuación a la bomba centrífuga 8 y al intercambiador 9. La bomba 8 funciona de modo continuo y con caudal constante para una fabricación dada. El caudal del fluido calefactor o refrigerador en el intercambiador de calor 9 puede ser regulado en función de la temperatura de la suspensión acuosa que entra en la torre de expansión o que sale de ella. En el primer caso, la fracción de suspensión acuosa tomada por la canalización 10 se encuentra siempre a la misma temperatura. La cantidad tomada se regula por la abertura de la válvula 11. Se puede regular esta abertura por ejemplo en función del nivel de suspensión acuosa en el fondo de la torre de expansión o, también, para

372641



mantener constante la concentración en polímero de la suspensión. La suspensión retirada es tratada a continuación sobre el filtro 12.

5 Se ha previsto un dispositivo de inyección de aditivos bajo forma fluida en la torre de expansión. Esta inyección se realiza por la canalización 13 y es regulada por la válvula 14. Con el fin de limitar al máximo las pérdidas de aditivos, el agua de filtración puede ser recirculada por la canalización 15 hacia el circuito de la suspensión acuosa aguas arriba de la bomba después de haber recibido eventualmente una aportación suplementaria de agua por la canalización 16. Se ha previsto igualmente la evacuación del agua de filtración, en totalidad o en parte, en el sumidero por la canalización 17. El polímero todavía húmedo es tomado sobre el filtro 18 para ser dirigido hacia las etapas de secado y de acabado. La fase vapor que contiene especialmente los monómeros escapa por la parte superior de la torre de expansión y por la canalización 19.

20 La Figura 2 representa una vista en sección de la torre de expansión 5. Las superficies inclinadas sobre las cuales la suspensión acuosa rebota en forma de cascadas múltiples, están constituidas alternativamente por conos de chapa 20 y por troncos de cono invertidos 21, representados en sección. La solución o suspensión de polímero que sale del reactor es introducida por la canalización 4. La suspensión acuosa penetra en la torre por la canalización 6. Los ejes de las dos canalizaciones 4 y 6 se corta en la parte superior del primer cono deflector y son tangentes a su superfi-



5 cie lateral. La parte superior del primer cono está si-
tuada por lo tanto en la confluencia de los dos chorros.
La suspensión acuosa se reparte sobre todo el contorno
del cono y cae sucesivamente en el interior de un tronco
de cono invertido y en el exterior de un cono. La incli-
nación de las superficies laterales es cada vez más fuer-
te con relación a la vertical a medida que la suspensión
acuosa adquiere una energía cinética mayor. La parte su-
perior de la torre de expansión está provista igualmente
10 de un deflector cónico 22 destinado a impedir que sean
arrastradas gotitas al mismo tiempo que la fase vapor en
la canalización 19 por la cual ésta es evacuada. La cana-
lización 13 de introducción de los aditivos los vierte
en la parte superior del último cono, allí donde la agi-
tación es más viva. El nivel de la suspensión acuosa en
15 el fondo de la torre de expansión no debe ser superior,
en las condiciones óptimas de funcionamiento, en la base
del último cono. La suspensión acuosa es evacuada por la
canalización 7. El modo de fijación del deflector 22, de
20 los conos 20 y troncos de cono 21, no está representado.
Estas superficies están suspendidas del techo de la co-
lumna por tres perfiles verticales dispuestos a 120° de
manera que liberan enteramente la pared y el fondo de la
columna. Los riesgos de incrustaciones de polímero son
25 limitados de esta manera en la medida de lo posible.

Ejemplo 1

Se aplica el procedimiento del invento
a la recuperación de un terpolímero de etileno-propileno-

372641



hexadieno.

La polimerización se realiza en un reactor de cuba de 300 litros. Se trabaja de modo continuo con el polímero suspendido en los monómeros mantenidos en estado líquido. Se alimentan de modo continuo 40 litros/hora de propileno líquido, 2 litros/hora de hexadieno 1.4 trans, y 3 kg/hora de etileno. Se utiliza un catalizador sólido constituido por derivados halogenados de titanio y de vanadio fijados químicamente sobre un polímero que presenta grupos -OH y un derivado trialcohilado de aluminio. La polimerización se efectúa bajo 35 kg/cm² de presión y a 40°C.

La suspensión de terpolímero es extraída del reactor por intermedio de una esclusa. La producción es de 4 kg/hora de terpolímero con 65% en moles de etileno, 33% de propileno y 2% de hexadieno. La suspensión de terpolímero en los monómeros líquidos es introducida por la parte superior de una torre de expansión de 40 cm de diámetro y 150 cm de altura. La forma geométrica de esta torre es idéntica a la representada en la figura 2. La torre de expansión es lavada de modo continuo por medio de una suspensión acuosa con 2% en peso de terpolímero. Esta suspensión es recirculada de modo continuo por una bomba cuyo caudal es de 10.000 litros/hora aproximadamente. Al salir de la bomba, la suspensión acuosa pasa a un intercambiador en que su temperatura es llevada a 40°C. La presión en la torre de expansión varía entre 1,2 y 1,6 kg/cm² absolutos en el curso de los ciclos de apertura y de cierre de la esclusa.

Se toman 200 litros/hora de la suspen-

372641

29 OCT 1969

sión acuosa que sale del intercambiador de calor y se filtra para recuperar el terpolímero. Este se presenta bajo la forma de partículas bien constituidas y fáciles de manipular. El agua es evacuada hacia el sumidero.

5 El terpolímero es tratado por medio de un preestabilizador de marca MONTACLERE vendido por Monsanto. Este preestabilizador es introducido bajo forma de una solución en hexadieno 1.4 trans en el interior de la torre de expansión por medio de una canalización de pequeño diámetro. Es añadido a razón de 8 g de producto activo por hora. El hexadieno que sirve para disolverlo es recuperado al mismo tiempo que el que no ha reaccionado en la polimerización.

15 Se recupera en la parte superior de la torre de expansión una fase vapor cuyo caudal horario aproximado de cada uno de los constituyentes es de 18 kg para el propileno, de 1 kg para el etileno y de 1 kg para el hexadieno. La fase vapor no contiene prácticamente agua. Los monómeros son separados y purificados antes de ser recirculados hacia el reactor de polimerización.

20 Se introducen 200 litros por hora de agua pura en el circuito de recirculación, de manera que se compense la toma efectuada para separar el terpolímero.

25 La instalación funciona sin incidente durante muy largos períodos. Proporciona el terpolímero bajo una forma muy fácilmente manipulable y permite una buena repartición del pre-estabilizador. El hexadieno es recuperado casi cuantitativamente.

Ejemplo 2

372641



Se aplica el procedimiento del invento a la recuperación de un copolímero de etileno-buteno-1.

La polimerización se realiza en un reactor de cuba de 200 litros. Se trabaja de modo continuo con el polímero suspendido en hexano mantenido al estado líquido. Se alimentan de modo continuo 15 kg/hora de hexano, 4 kg/hora de etileno, 1 kg/hora de buteno-1 y 1 g/hora de hidrógeno. El hidrógeno sirve de agente de transferencia de cadena. Se utiliza un catalizador sólido constituido por un derivado halogenado de titanio fijado químicamente sobre un soporte sólido oxidado y por un derivado trialcohilado de aluminio. La polimerización se efectúa bajo 30 kg/cm² de presión y a 70°C.

La suspensión de copolímero es extraída del reactor por intermedio de una esclusa. La producción es de 3,5 kg/hora de un copolímero con 96,5% en moles de etileno y 3,5% de buteno-1. La suspensión de copolímero es introducida por la parte superior de una torre de expansión de 40 cm de diámetro y 150 cm de altura. La forma geométrica de esta torre es idéntica a la representada en la Figura 2. La torre de expansión es lavada de modo continuo por medio de una suspensión acuosa con 3,5% en peso de copolímero. Esta suspensión es recirculada de modo continuo por una bomba cuyo caudal es de 10.000 litros/hora aproximadamente. Al salir de la bomba, la suspensión acuosa pasa a un intercambiador, en donde su temperatura es llevada a 80°C. La presión en la torre de expansión varía entre 1,8 y 1,9 kg/cm² absolutos en el curso de los ciclos de apertura y de cierre de la esclusa.

372641

29 OCT 1969



Se retiran 100 litros/hora de la suspensión acuosa que sale del intercambiador de calor y se filtra para recuperar el copolímero. Este posee un índice de fusión de 0,4 y una densidad de 0,920. El agua filtrada es evacuada hacia el sumidero. Se recupera en la parte superior de la torre de expansión una fase vapor cuyo caudal horario de cada uno de los constituyentes principales es aproximadamente de 15 kg de hexano, 0,75 kg de etileno, 0,75 kg de buteno-1 y 2 kg de agua. Los monómeros son separados y purificados antes de ser recirculados hacia el reactor de polimerización.

Se introducen 100 litros por hora de agua pura en el circuito de recirculación de manera que se compense la toma efectuada para separar el copolímero.

La instalación funciona sin incidentes durante muy largos períodos. Permite recuperar el copolímero bajo forma de partículas no aglomeradas muy fáciles de manipular.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Francia, el 7 de Noviembre de 1.968, bajo el número 173.021, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva

372641



que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Procedimiento para la recuperación de polímeros y copolímeros de olefinas con consistencia cauchoide o pegajosa, obtenidos por polimerización en solución o en suspensión en un líquido hidrocarbonado volátil, caracterizado porque se introduce la solución o suspensión de polímero o de copolímero que sale del reactor
10 de polimerización en la parte superior de una columna de expansión recorrida por una suspensión acuosa de dicho polímero o copolímero que circula con gran caudal y en forma de cascadas sucesivas en el interior de la columna, porque se retira la suspensión acuosa en la parte
15 inferior de la columna por medio de una bomba, porque se toma la fracción de suspensión acuosa correspondiente en promedio a la cantidad de polímero o de copolímero producido en el reactor, porque se recircula el resto de la suspensión acuosa a la parte superior de la columna,
20 porque se compensa la toma efectuada por una adición de agua, y porque se evacuan bajo forma de vapor el o los monómeros que no han reaccionado así como el disolvente o diluyente eventual.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la presión en la columna de expansión está comprendida entre 0,05 y 2 kg/cm².

30 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la suspensión acuosa es recalentada o enfriada en un intercambiador de calor situado en un punto cualquiera del circuito de recirculación.

372641



4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la suspensión acuosa es recalentada o enfriada por mezclado con el agua de compensación de la toma previamente recalentada o enfriada.

5 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la suspensión acuosa es recalentada por inyección de vapor de agua.

10 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración en polímero de la suspensión acuosa está comprendida entre 0,1 y 20% en peso.

15 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el caudal de la suspensión acuosa en la columna de expansión está comprendido entre 10 y 2000 veces el de la solución o suspensión de polímero que proviene del reactor de polimerización.

20 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la suspensión acuosa circula por el interior de la columna de expansión rebotando sobre obstáculos inclinados sucesivamente en un sentido y en otro.

25 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la inclinación de los obstáculos con relación a la vertical aumenta a medida que se desciende por la columna.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el fondo de la columna de expansión está provisto de un dispositivo de agitación mecánica.

30 11.- Procedimiento según la reivindicación

372641



1, caracterizado porque se regula el nivel de la suspensión acuosa que permanece en la parte inferior de la columna haciendo variar la cantidad de suspensión acuosa tomada.

5 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se regula el nivel de la suspensión acuosa que permanece en la parte inferior de la columna haciendo variar la cantidad de agua aportada como compensación de la toma.

10 13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se regula la concentración en polímero de la suspensión acuosa haciendo variar la cantidad de suspensión acuosa tomada.

15 14.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se regula la concentración en polímero de la suspensión acuosa haciendo variar la cantidad de agua aportada como compensación de la toma.

20 15.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se inyectan los aditivos a incorporar en el polímero en la columna de expansión en un lugar en que la agitación es muy elevada.

25 16.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se recuperan poliolefinas de carácter elastómero escogidas entre polipropileno atáctico, copolímeros de etileno-propileno, terpolímeros de etileno-propileno-dieno, poliisobuteno, polibutadieno y poliisopreno.

30 17.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se recuperan poliolefinas de consistencia pegajosa escogidas entre los copolímeros de eti-

772641

25 SEP



leno con alfa-olefinas superiores tales como propileno y buteno-1.

18.- Procedimiento para la recuperación de polímeros y copolímeros de olefinas con consistencia cauchoide o pegajosa.

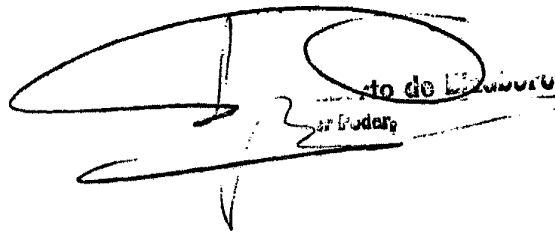
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

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

Madrid,

P.A.

25 SEP. 1971

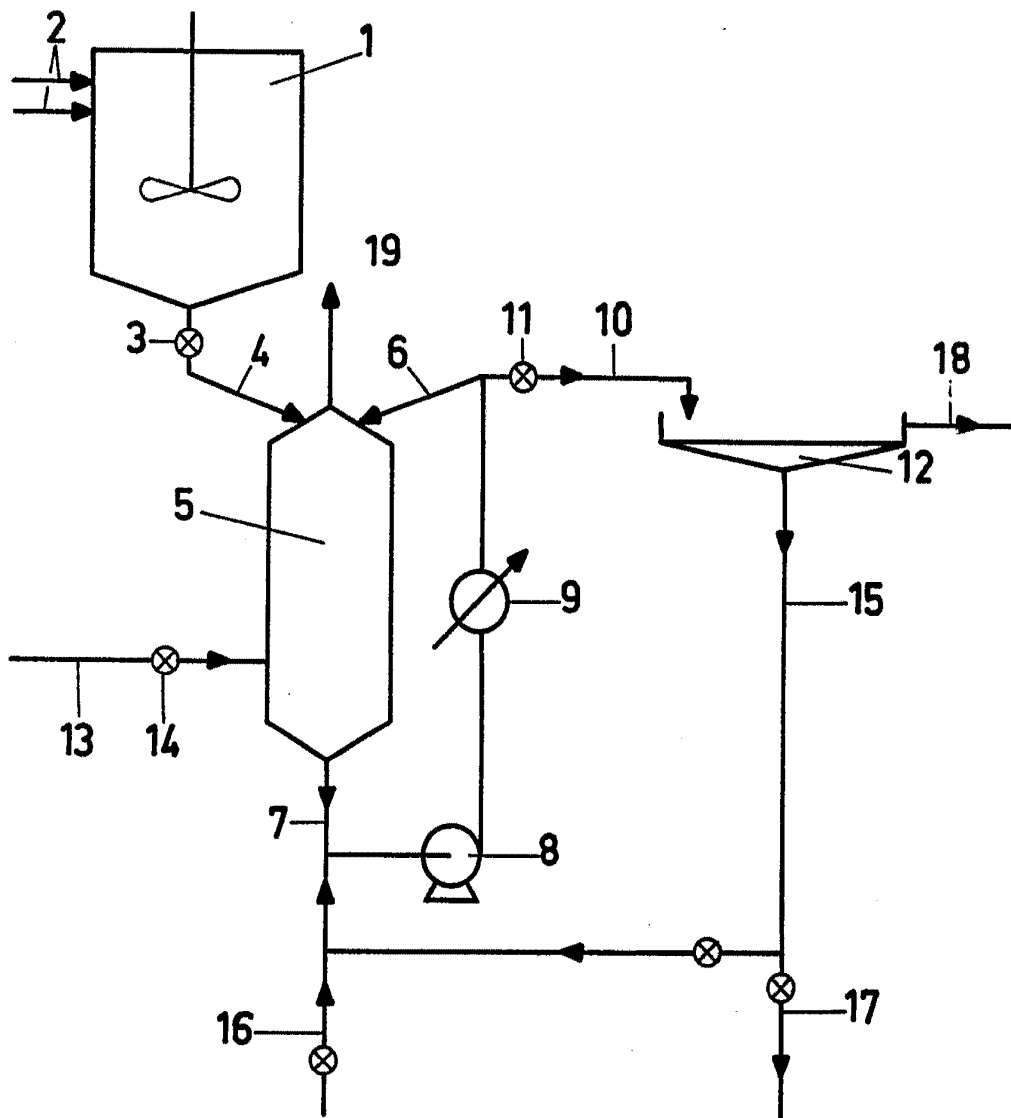

to de E. Laboro
er Federat

372641



372641

Fig.1

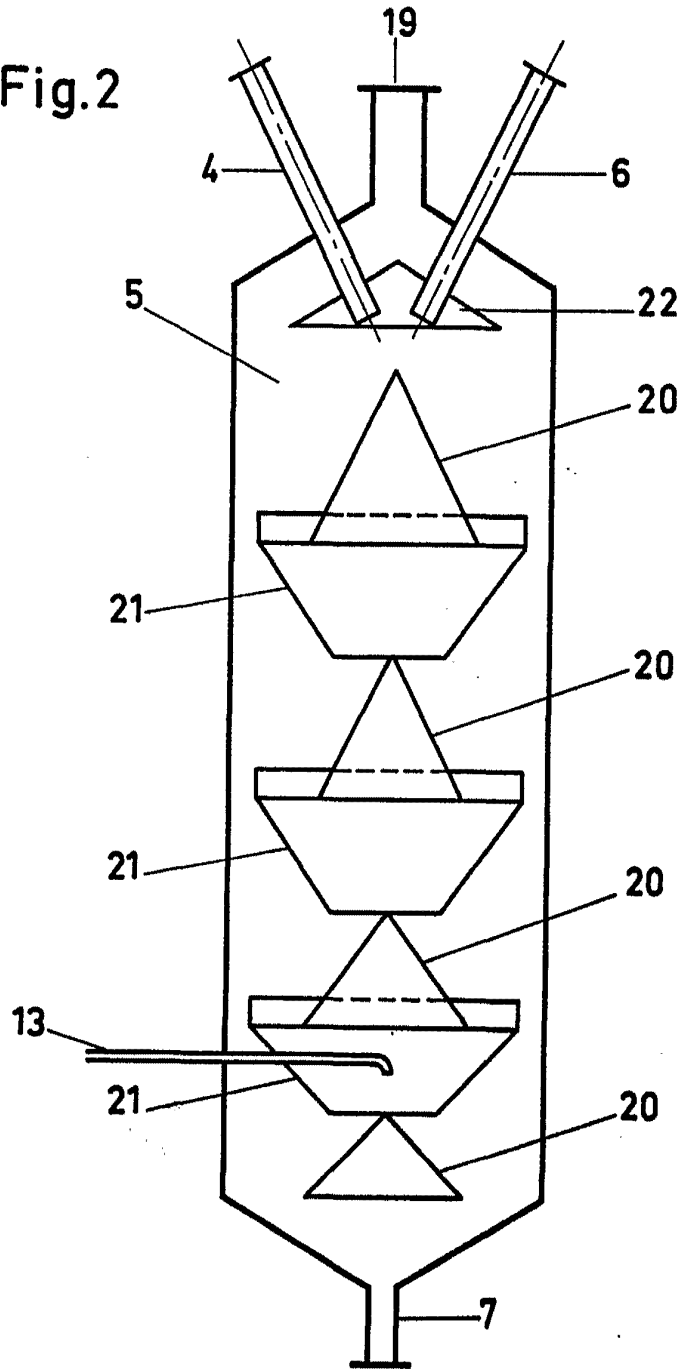


[Handwritten signature]



372641

Fig.2



Handwritten signature or mark in the bottom right corner.