

388730



PATENTE DE INVENCION

388730

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	B01
SUBCLASE	D

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE POLIMEROS CONTENIDOS
EN SOLUCIONES ORGANICAS"

Solicitante: SNAM PROGETTI S.p.A.,
entidad italiana, establecida en
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.

Prioridad: Solicitud de Patente Nº 20745 A/70,
depositada en Italia en
18 de Febrero de 1970.



388730

La presente invención se refiere a un procedimiento para la recuperación de polímeros contenidos en soluciones orgánicas.

Uno de los más importantes problemas en la producción de polímeros gomosos en solución es la extracción del disolvente contenido en el polímero gomoso.

El disolvente está constituido en casi la totalidad de los casos por un hidrocarburo o una fracción de hidrocarburo de estrecho campo de ebullición. Su extracción ha de ser lo más completa posible, ya que de lo contrario pueden encontrarse serios inconvenientes en las operaciones subsiguientes de acabado y de secado.

Generalmente, la operación se lleva a cabo separando el disolvente con vapor vivo, con lo que el polímero libre sale del disolvente en una suspensión acuosa y en forma de grumos.

Este principio simple tiene dificultades de aplicación debido a las características de los polímeros gomosos tales como polibutadieno, poliisopreno y terpolímeros.

Para evitar que el disolvente permanezca englobado en los grumos que se segregan durante el procedimiento de extracción del disolvente y para hacer más fácil la operación de transporte de la suspensión hacia las manipulaciones subsiguientes, es necesario que los grumos sean pequeños, mientras que por otra parte, para una fácil filtración los grumos no deben ser menores de un cierto tamaño.

Para cada polímero, según el procedimiento de polimerización utilizado, la viscosidad Mooney, la concentración de la

388730



solución de polímero y el disolvente utilizado, existe una combinación adecuada de las condiciones operativas que permiten la mayor facilidad en el trabajo.

Como medio cooperante de la operación se utiliza a menudo un agente dispersante que, en solución acuosa, mediante acción sobre la tensión superficial, permite que los grumos sean mojados por el agua y tengan una limitada tendencia a aglomerarse, incluso si tienen englobadas grandes cantidades de disolvente.

10 El tipo de agitación y las relaciones entre caucho, disolvente y agua, tienen una destacada influencia en la operación.

Puesto que la polimerización se lleva a cabo con una elevada dilución del polímero, las cantidades de disolvente que deben extraerse son elevadas en comparación con el polímero producido y, por tanto, los consumos de vapor afectan grandemente el coste de producción.

Para limitar dichos consumos, según muchas solicitudes de patentes, se utiliza el conocido principio de la evaporación de múltiple efecto, convenientemente modificado.

20 La extracción del disolvente contenido en el polímero se lleva a cabo en los procedimientos convencionales en dos etapas, en las que las temperaturas y presiones son diferentes, para hacer uso del vapor producido en las etapas de elevadas temperaturas y presiones como un medio separador en las etapas de temperaturas y presiones más bajas.

Dichos procedimientos, especialmente cuando se aplican a polímeros que tienen elevada tendencia a aglomerarse, como



388730

el poliisopreno, presentan tales dificultades de aplicación que comprometen la conveniencia de la evaporación de múltiple efecto.

Con el fin de obtener un polímero que pueda ser transferido fácilmente de una etapa a la siguiente, es necesario que casi la totalidad del disolvente sea extraído en la primera etapa, lo que limita la economía del procedimiento.

Existe todavía otro hecho que tiene una importancia económica en la aplicación de la evaporación de múltiple efecto.

Puesto que el vapor obtenido en la primera etapa es condensado, para evitar complicaciones en la planta, en dicha etapa no debe operarse a presiones inferiores a la atmosférica.

La segunda etapa debe operar, por tanto, a presiones mayores que la atmosférica y se produce una caída de presión durante la descarga del polímero a la operación de filtrado, que se lleva a cabo a la presión atmosférica.

El agua hirviendo que contiene la suspensión queda por consiguiente sometida, durante la operación de filtrado, a una vaporización muy rápida que causa la pérdida del calor sensible en relación al campo de temperaturas de ebullición del agua a las dos presiones, estando comprendida dicha pérdida entre 200 y 300 kcal/kg de polímero.

Otro método ya conocido en la técnica prevé que la mezcla de reacción y el agua sean mezcladas bajo vigorosa agitación a una presión comprendida entre 7 y 35 kg/cm², presión ésta suficiente para mantener la mezcla en estado líquido a la temperatura de trabajo, siendo simultánea e indirectamente sumi-

388730



nistrado calor a dicha mezcla hasta alcanzar una temperatura comprendida entre 38 y 93°C.

La mezcla se somete luego a una rápida vaporización a un valor de presión relativa entre 0 y 1 kg/cm²; de esta
5 forma el disolvente vaporizado, juntamente con pequeñas cantidades de monómero no reaccionado, se extrae de la zona de vaporización, mientras que el residuo está formado esencialmente de agua y de grumos de polímero.

Resulta obvio que la vaporización tiene por finalidad
10 la extracción del disolvente contenido en la mezcla.

En el procedimiento según la presente invención, se opera con dos vasos a presiones decrecientes en el sentido en que fluye la solución polimérica.

Dicha solución polimérica es introducida conjuntamente
15 con agua en la primera etapa, provista de un agitador; asimismo, una corriente de vapor conteniendo una pequeña cantidad de disolvente proveniente de la segunda etapa, es alimentada a la primera etapa después de una compresión. De la parte superior del primer vaso separador se descarga una corriente
20 de vapor, disolvente y monómero no reaccionado, siendo dicha corriente alimentada al aparato de recuperación del disolvente; una suspensión de agua, polímero, pequeñas cantidades de disolvente y monómero no reaccionado, abandona el fondo y, dado que la presión del primer aparato separador es mayor que
25 en el segundo, fluye espontáneamente pasando a través de una válvula de expansión.

De esta forma tiene lugar una vaporización rápida en el



segundo aparato separador, en el que desde el exterior es asimismo alimentado vapor que tiene por finalidad completar la extracción del disolvente contenido en el polímero.

Una corriente de vapor y disolvente abandona la parte superior del segundo aparato separador, siendo introducida dicha corriente, después de una termocompresión, como medio separador en el fondo del primer aparato separador; desde el fondo es descargada una mezcla de agua y polímero para ser enviada a tratamientos subsiguientes. En lo que concierne a las condiciones de trabajo, en el primer aparato separador hay una temperatura comprendida entre 90 y 180°C, preferentemente entre 100 y 130°C, y una presión absoluta entre 1 y 5 kg/cm², preferentemente entre 2 y 3,2 kg/cm².

En el segundo aparato separador hay una temperatura entre 80 y 140°C, preferiblemente entre 100 y 120°C, y presiones de 1 a 2 kg/cm² menores que las existentes en el primer aparato separador.

Las diferencias y las ventajas del procedimiento según la presente invención son obvias en comparación con los citados métodos ya conocidos.

En comparación con el primer método citado, en el que se utiliza el principio del múltiple efecto, las principales diferencias son:

1^a.- Las presiones de trabajo en los aparatos separadores son decrecientes a lo largo del flujo de los grumos del polímero.

2^a.- Eliminación de la bomba para trasladar los grumos

388730



de un aparato separador al otro.

3ª.- Presencia de una operación de termocompresión.

Con referencia al citado segundo método ya conocido en la técnica, éste comprende una primera etapa de calentamiento indirecto a elevada presión, seguida de una rápida vaporización que causa la extracción de la mayor parte del disolvente; a este fin es notable el descenso de la presión; en el procedimiento de acuerdo con la presente invención el calentamiento es directo y en la primera etapa es separada la mayor parte del disolvente; la diferencia de presión entre las dos etapas sirve para hacer fluir espontáneamente el polímero, con lo que se evita la utilización de medios de transporte.

La vaporización que tiene lugar en el segundo aparato separador, cuando ya ha sido extraída la mayor parte del disolvente, sirve para el solo fin de realizar una recuperación térmica.

Dichas diferencias permiten conseguir peculiares ventajas en el procedimiento según la presente invención; en efecto, las condiciones operativas de los dos separadores permiten el flujo natural de los grumos del polímero desde un separador al otro, evitando así una operación de bombeo.

Ello tiene efectivamente una particular importancia, ya que, en una planta, y en el caso particular del cis-poliisopreno, la operación de bombeo no puede realizarse porque el polímero, incluso si contiene pequeñas cantidades de disolvente, como las que salen del primer separador, presenta una pegajosidad muy elevada, de forma que los grumos, por aglome-

388730



ración, obstruyen los conductos de la bomba, imposibilitando por completo el procedimiento de separación.

Además, debido al hecho de que los grumos pasan de un separador de elevada presión a un separador de más baja presión, se ha hecho posible introducir una etapa de vaporización rápida que permite realizar una recuperación térmica por termocompresión, lo que afecta positivamente la economía de la planta.

Por medio del procedimiento según la presente invención es posible recuperar los polímeros contenidos en diferentes tipos de soluciones de polímeros.

Dichos polímeros pueden obtenerse mediante reacciones de monómeros del mismo tipo o de monómeros de diferente tipo, en particular dienos conjugados de 4 a 8 átomos de carbono.

Los dienos conjugados que pueden utilizarse son, por ejemplo:

1,3 butadieno, isopreno, 2,3 dimetilbutadieno, 2 metoxibutadieno, 1,3 hexadieno, 1,3 octadieno y similares.

Dichos dienos conjugados pueden ser polimerizados como tales o en una mezcla con cada uno de los otros, y/o con uno o más monómeros que contengan el grupo $\text{CH}_2 = \text{C} <$.

Los monómeros que contienen dicho grupo son: estireno, acrilonitrilo, acrilato de metilo, metilacrilato de metilo, cloruro de vinilo, etileno, propileno, buteno 1 y similares.

Los polímeros son preparados en presencia de disolventes orgánicos que comprenden: parafinas, cicloparafinas o hidrocarburos aromáticos, los cuales son comparativamente inertes

388730



y líquidos en las condiciones operativas.

Dichos disolventes son alcanos de bajo peso molecular tales como propano, butano y pentano; parafinas y cicloparafinas de un peso molecular mayor como isooctano, ciclohexano
5 y metilciclohexano; los compuestos aromáticos como benceno, tolueno y similares.

El procedimiento según la presente invención se describe a continuación más detalladamente a título de ejemplo no limitativo y con relación a los dibujos adjuntos:

10 Las Figs. 1 y 2 muestran dos posibles formas de realización del procedimiento según la presente invención: en la Fig. 1 el vapor que sale del segundo separador es comprimido por medio de un eyector; en la Fig. 2 la compresión es llevada a cabo por medio de un compresor.

15 Con referencia a la Fig. 1, la solución polimérica penetra, a través del conducto 1, en el separador 3 provisto de un agitador 15; a través de los conductos 2 y 12 son introducidos en el separador 3 agua y vapor, respectivamente; dicho vapor es el que abandona el separador 7 mezclado con vapor
20 vivo proveniente del exterior.

Una corriente de vapor, disolvente y monómero no reaccionado, de la que es recuperado el disolvente, abandona la parte superior del separador 3 a través de 4; una mezcla de agua, grumos de polímero y de la parte restante del disolvente no
25 extraído, sale del fondo por 5.

Debido a la mayor presión que existe en el separador 3 en comparación con el separador 7, la mezcla fluye espontánea-

388730

17



mente y antes de entrar en el separador 7 es sometida a una descompresión al pasar a través de la válvula 6. De esta forma tiene lugar una rápida vaporización en el separador 7, provisto asimismo de un agitador 16 y en el que a través de 5 10 es alimentado vapor vivo para la separación.

Del fondo de 7 se descarga a través de 9 una mezcla de agua y grumos de polímero libres de disolvente; dicha mezcla es enviada a las operaciones convencionales de filtrado; el vapor con los últimos vestigios de disolvente sale por la 10 parte superior del separador a través de 8.

Dicho vapor, en una de las dos formas de realización de la presente invención, es comprimido en un eyector 11, utilizándose, como fluido motor, vapor vivo proveniente del exterior a través del conducto 17.

15 En este caso el vapor vivo fresco, necesario para la separación, es alimentado en parte en el separador 7 y en parte en el separador 3, actuando por tanto como un fluido motor.

La mezcla de vapor que sale del eyector 11, está a la 20 misma presión del separador 3, al que se dirige dicha mezcla a través del conducto 12.

En la Fig. 2 viene indicado con 11 un compresor que reemplaza al eyector.

En este caso el vapor vivo para la separación es intro- 25 ducido en su totalidad en el separador 7 a través del conducto 10.

Con respecto a la instrumentación mostrada en la Fig. 1,

388730



un órgano 13 que controla la temperatura en el separador 3, regula por medio de la válvula 14 la corriente de vapor vivo al separador 7; a este fin la temperatura en 3 está regulada al valor deseado mediante la cantidad de vapor introducida en 7.

5 El órgano 19 que controla la presión, regula el valor de la presión en el interior del separador 7 mediante la válvula 18, por medio de la cual cambia el flujo del fluido motor en el eyector 11.

10 En la Fig. 2 las únicas modificaciones de la instrumentación son las que se refieren al órgano regulador 20 conectado al órgano de detección 19. Dicho elemento 20 regula la velocidad del compresor 11 mediante el cambio de la proporción del flujo que abandona el separador 7.

Ejemplo

15 Con referencia al esquema de la Fig. 3, se describe un ejemplo no limitativo de una operación de recuperación de polímeros contenidos en una solución orgánica por medio del procedimiento según la presente invención.

388730



CORRIENTE	FLUIDO	CAUDAL DEL FLUJO EN KG/H	T ^o C	PRESSION EN ATM.
1	Disolvente-monómero sin reaccionar	25,200	25	2,2
	Polímero	3,737	25	2,2
	Agua	630	25	2,2
2	Agua	25,820	80	2,2
3	--	--	106	2,2
4	Disolvente-monómero sin reaccionar	415	106	2,2
	Polímero	3,737	106	2,2
	Agua	33,774	106	2,2
5	Monómero sin reaccionar- disolvente	65	99	1,2
	Polímero	3,737	99	1,2
	Agua	33,374	99	1,2
	Vapor	400	99	1,2
	Vapores de disolvente- monómero sin reaccionar	350	99	1,2
6	--	--	102	1,2
7	Vapor	15,000	180	5,5
8	Vapores de disolvente- monómero sin reaccionar	396	102	1,2
	Vapor	15,207	102	1,2
9	Disolvente	19	102	1,2
	Polímero	3,737	102	1,2
	Agua	33,567	102	1,2
10	Vapores de disolvente- monómero sin reaccionar	25,181	106	2,2
	Vapor	7,883	106	2,2

388730

12



N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamen-
5 mental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente Nº 20745 A/70, depositada en Italia en 18 de Febrero de 1970, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo
10 lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para la recuperación de polímeros contenidos en soluciones orgánicas, caracterizado porque la solución
15 polimérica que debe ser tratada es introducida en un primer separador, suministrando simultáneamente agua y calor por medio de vapor; de esta primera etapa se descarga una mezcla de vapor y disolvente como producto destilado y una mezcla de grumos del polímero, disolvente y agua como producto sedimentado;
20 dicho producto sedimentado es sometido a una rápida vaporización antes de su introducción en un segundo separador, en el que la presión es menor que la del primer separador; del segundo separador, en el que se introduce vapor vivo, se descarga una mezcla de grumos de polímero y agua como producto
25 sedimentado, siendo enviada dicha mezcla a las operaciones convencionales de filtrado, mientras que se obtiene como producto destilado una mezcla de vapor y disolvente.

ME

388730



2^a.- Procedimiento para la recuperación de polímeros contenidos en soluciones orgánicas según la reivindicación 1^a, caracterizado porque los vapores que abandonan el segundo separador son sometidos a una termocompresión antes de ser introducidos en la parte inferior del primer separador.

3^a.- Procedimiento para la recuperación de polímeros contenidos en soluciones orgánicas según la reivindicación 1^a, caracterizado porque las presiones de trabajo de los separadores son decrecientes a lo largo del flujo de los grumbos de polímero.

4^a.- Procedimiento para la recuperación de polímeros contenidos en soluciones orgánicas según las reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizado porque la corriente que abandona el primer separador, constituida de agua, polímero y vestigios de disolvente, es sometida a una rápida vaporización en el interior del segundo separador.

5^a.- Procedimiento para la recuperación de polímeros contenidos en soluciones orgánicas según las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizado porque el primer separador trabaja a temperaturas comprendidas entre 90 y 150^oC, preferiblemente entre 100 y 130^oC, y a presiones absolutas comprendidas entre 1 y 5 kg/cm², preferiblemente entre 2 y 3,2 kg/cm².

6^a.- Procedimiento para la recuperación de polímeros contenidos en soluciones orgánicas según las reivindicaciones 1^a a 5^a, caracterizado porque el segundo separador trabaja a temperaturas comprendidas entre 80 y 140^oC, preferiblemente entre 100 y 120^oC, siendo la presión de 1 a 2 kg/cm² menor que

ME

388730



la que existe en el primer separador.

7ª.- Procedimiento para la recuperación de polímeros contenidos en soluciones orgánicas según las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque la operación de termocompresión puede llevarse a cabo ya sea por medio de un eyector, ya sea por medio de un compresor; en el primer caso el vapor necesario para la operación de separación es introducido en parte al segundo separador y en parte al primero, por lo que actúa de esta forma también como un fluido motor.

10 8ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE POLIMEROS CONTENIDOS EN SOLUCIONES ORGANICAS, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de quince hojas mecanografiadas por una sola cara y de dos láminas de dibujos.

BARCELONA, 17 de Febrero de 1971.

SNAM PROGETTI S.p.A.
P.P.

J. GOMEZ-ACEBO Y MODET
P. D. Firmado: W. Stohell Stoner

M E



FIG. 1

ESQUEMAS

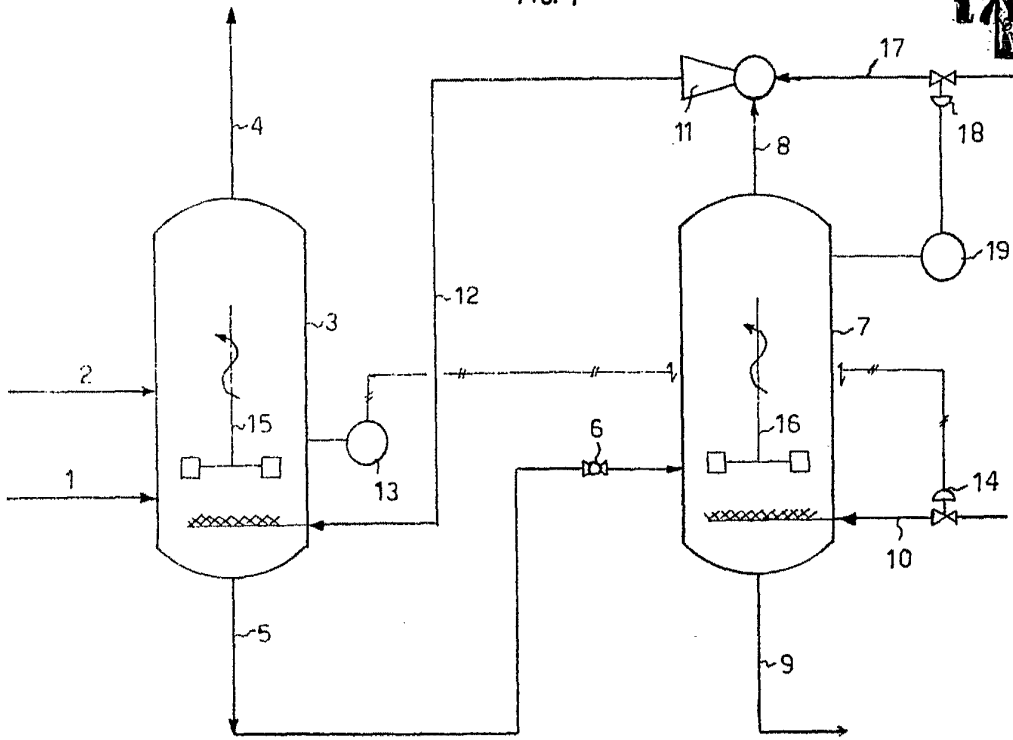
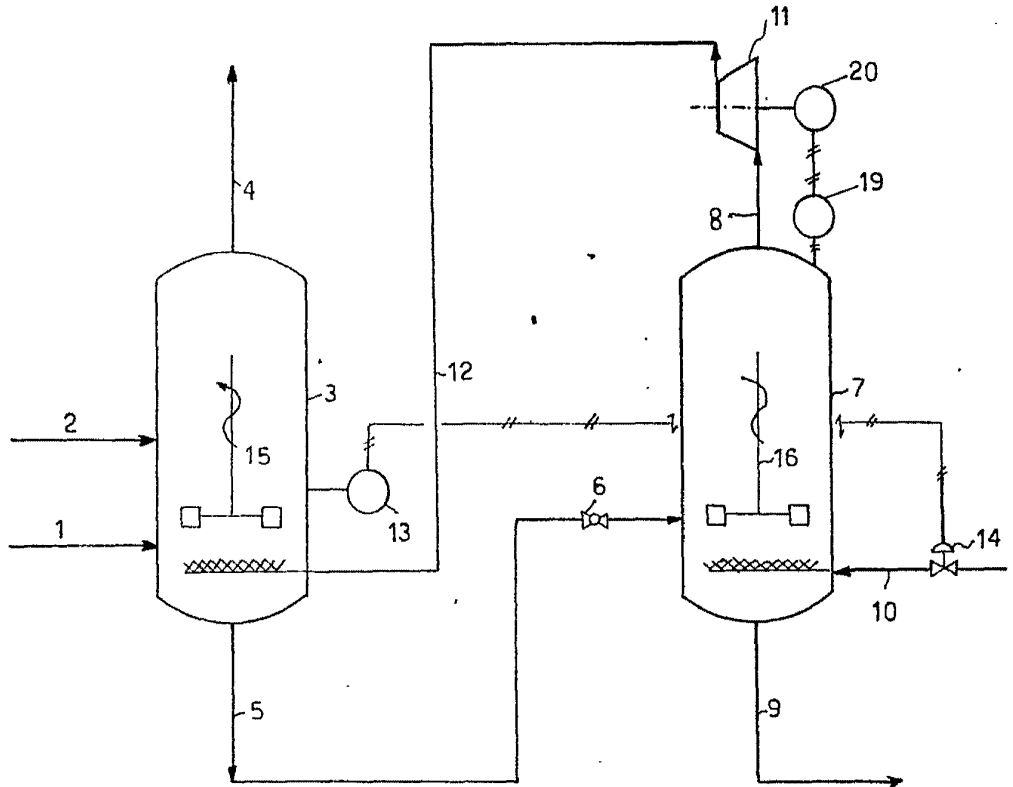


FIG. 2



BARCELONA, 17 de Febrero de 1971

SNAM PROGETTI S.p.A.

P.P.

GOMEZ-ACEBO Y MODELL

Ingenieros de Oficio W. Siehelf-Sigener

ESQUEMA

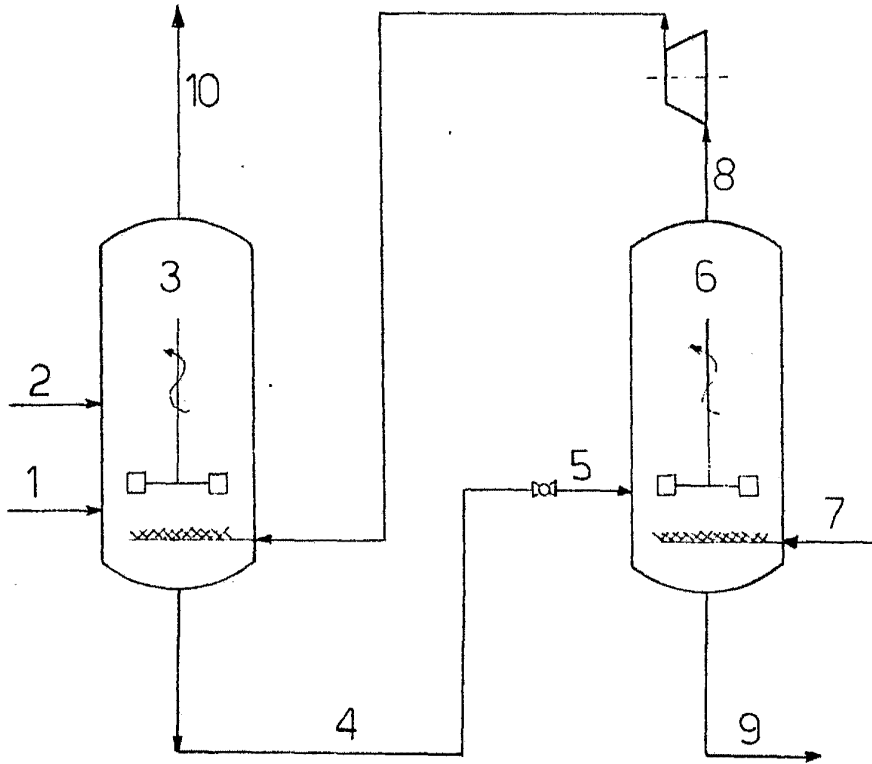


FIG. 3

BARCELONA, 17 de Febrero de 1971
SNAM PROGETTI S.p.A.
P.P.

J. GOMEZ-ACEBO Y MODET

E. B. Armada, W. Stihl, Sionar