

PATENTE DE INVENCION

B N 87

420650

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION EN SECO DE OLEFINAS.

Int. Cl.: C08F//B01J

Solicitante:

Naphtachimie, entidad francesa, residente en:

203 rue du Fauborg Saint Honoré, 75008 PARIS - FRANCIA.

La presente invencion se refiere a un procedimiento de polimerizacion en seco de olefinas según el cual las olefinas en estado gaseoso son directamente transformadas en polimeros o en copolimeros solidos de un peso molecular generalmente superior a 50.000. El procedimiento de la invención es particularmente aplicable a la polime-



rizacion del etileno solo o en mezcla con otras olefinas.

- Es conocido polimerizar en seco una olefina a partir de una mezcla gaseosa que contiene la olefina a polimerizar por ejemplo en un reactor en el que el polímero solo en curso de formacion es mantenido en estado fluidizado por medio de una corriente ascendente de la mezcla gaseosa. A la salida del reactor la mezcla gaseosa es generalmente enfriada antes de ser reciclada en el reactor al mismo tiempo que una nueva cantidad de la olefina a polimerizar. La polimerizacion es efectuada en presencia de un sistema catalitico que comprende la mayoria de las veces un catalizador solido constituido por un compuesto de un metal de transicion y un co-catalizador constituido por un compuesto organico de un metal ligero. El catalizador puede ser puesto en practica ya sea directamente en forma pulverulenta o bien asociado a un soporte granuloso/solido incluso bajo la forma de un prepolimero preparado por una polimerizacion previa de una o mas olefinas en presencia del catalizador.
- 5.
- 10.
- 15.

- Ya se ha propuesto, en las tecnicas de polimerizacion en seco de las olefinas anteriormente descritas, introducir el catalizador solido en la zona reaccional directamente en estado seco. Es dificil sin embargo hacer circular en unas canalizaciones las cantidades de catalizador introducidas. Igualmente ha sido propuesto introducir el catalizador en la zona reaccional por medio de un gas transportador, por ejemplo un gas inerte tal como nitrogeno o un hidrocarburo alifatico ligero, pero esto tiene como inconveniente introducir diluyentes en el medio reaccional. Igualmente ha sido propuesto introducir catalizador al mismo tiempo que la olefina a polimerizar lo que ocasiona el riesgo de conducir a un principio o comienzo de polimerizacion fuera de la zona reaccional propiamente dicha.
- 20.
- 25.

- Aunque la polimerizacion en seco de las olefinas sea corrientemente realizada en presencia de hidrogeno en la fase gaseosa, a fin de ejercer un control sobre el peso molecular medio del polimero formado,
- 30.



no ha sido propuesto, hasta el presente, utilizar el hidrogeno en tanto como gas transportador, dado su accion nefasta, corrientemente admitida sobre la actividad catalitica de los compuestos de metales de transicion.

- Ahora se ha encontrado que es posible conservar sustancias solidas que contengan metales de transicion en una atmosfera de hidrogeno e introducir, por medio de hidrogeno, estas sustancias en el reactor de polimerizacion, sin que la actividad catalitica de los compuestos de los metales de transicion se encuentre afectada.

- La invencion tiene por tanto por objeto la fabricacion de polimeros de un peso molecular generalmente superior a 50.000, a partir de olefinas de formula $CH_2 - CHR$ en la que R es un atomo de hidrogeno o un radical alcoholilo de 8 atomos de carbono como maximo, en presencia de un sistema catalitico constituido por un solido de actividad catalitica que comprende un compuesto solido de un metal de transicion de los sub-grupos IVa, Va o VIa de la clasificacion periodica de los elementos y por al menos un co-catalizador constituido por un compuesto organometalico de un metal de los grupos II o III de la clasificacion periodica, comprendiendo el procedimiento de la invencion:
- 20. - la conservacion del solido de actividad catalitica bajo una atmosfera de hidrogeno;
 - la introduccion separada en un reactor de polimerizacion en seco de las olefinas, por un parte de la olefina o de las olefinas a polimerizar y por otra parte del solido de actividad catalitica, siendo introducido este ultimo en el reactor por medio de una corriente de hidrogeno;
 - 25. - la circulacion en el reactor que contiene polimero en curso de formacion de un corriente ascendente de una mezcla gaseosa que contiene la olefina o olefinas a polimerizar asi como el hidrogeno;
 - el reciclado en el reactor de los gases que salen de este, si es necesario tras el enfriamiento de estos gases;
 - 30. - la evacuacion de una parte al menos del polimero contenido en el reactor.

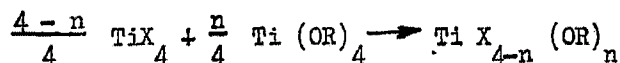


El procedimiento de la invencion es preferentemente aplicado a la fabricacion del polietileno o a la fabricacion de copolimeros del etileno y de otras olefinas que poseen la formula $CH_2 = CHR$ mencionada anteriormente.

5. Los metales de transicion de los sub-grupos IVa, Va o VIa de la clasificacion periodica de los elementos tratados en el parrafo anterior, comprenden el titanio, el vanadio, el cromo, el circonio, el niobio, el molibdeno, el hafnio, el tantalo, el tungsteno, el torio y el uranio.

10. El compuesto solido de un metal de transicion se elige ventajosamente entre compuestos del titanio trivalente, de formula general $TiX_{3-m}(OR)_m$ en la que X representa un atomo de un halogeno generalmente cloro, R un radical alcohilo que puede contener de 2 a 8 atomos de carbono y m un numero entero o fraccionario que puede tomar cualquier valor de 0 a 3.

15. Estos compuestos de titanio trivalente son corrientemente obtenidos por la reduccion por medio por ejemplo de compuestos organoaluminicos, de compuestos del titanio tetravalente de formula $TiX_{4-n}(OR)_n$, X y R respondiendo a las mismas definiciones que anteriormente y siendo n un numero entero o fraccionario que puede tomar todo el valor entre 0 y 4. Los compuestos de formula $TiX_{4-n}(OR)_n$, en la que n es diferente de 0 y de 4 pueden obtenerse a partir de cantidades calculadas de un tetrahalogenuro de titanio de formula TiX_4 y de un titanato de alcohilo, de formula, segun una reaccion de intercambio funcional que puede escribirse:



25. El compuesto solido de un metal de transicion puede igualmente estar constituido por un compuesto solido de metal de transicion y de magnesio, pudiendo este compuesto por ejemplo ser obtenido por una reaccion entre un compuesto del titanio tetravalente, magnesio metalico y un halogenuro de alcohilo.

30. El solido de actividad catalitica puede estar constituido por



el compuesto solido de un metal de transición mismo o estar asociado a un soporte solido constituido por ejemplo de granulos de sílice, de alúmina o de magnesia sobre los que el compuesto del metal de transición es depositado o fijado. Preferentemente sin embargo, el solido de actividad catalitica está constituido por un prepolimero obtenido por medio de una polimerización previa de una o varias olefinas en el seno de un liquido inerte tal como un hidrocarburo alifatico y en presencia de un compuesto solido de un metal de transición tal como definido anteriormente así como de un co-catalizador tal como un compuesto organoaluminico. La prepolimerización es detenida despues de la formación de una cantidad de polimero moderada, la mayoría de las veces comprendida entre 1 y 500 g por miliatomo-gramo de metal de transición del catalizador.

Despues de la separación del liquido en el que ha sido preparado el prepolimero en el que el compuesto de metal de transición permanece incluido puede a continuación ser directamente puesto en practica en tanto como solido de actividad catalitica; es sin embargo preferible someter el prepolimero, antes de su puesta en practica en el procedimiento de la invención, a una o varias extracciones por medio de un disolvente tal como un hidrocarburo alifatico, a fin de crear una porosidad en el interior de los granulos del prepolimero. Esta porosidad favorece la accesibilidad de las olefinas a los sitios cataliticos; permite además impregnar el prepolimero por un compuesto organometalico liquido que sirve de co-catalizador en la polimerización en seco.

La polimerización es ventajosamente efectuada en un reactor de lecho fluidizado, en el que el polimero presente en el reactor es mantenido en estado fluidizado en una corriente ascendente de la mezcla gaseosa que contiene la olefina o las olefinas a polimerizar así como hidrogeno en proporciones que pueden alcanzar en volumen, 80% de la mezcla gaseosa. Esta última está constituida, para una parte, por la mezcla gaseosa que sale del reactor y que es reciclada y para otra parte,



- por una cantidad de la olefina o de las olefinas a polimerizar introducidas en el circuito reaccional y, por último, por hidrogeno introducido con el catalizador. La introduccion de esta cantidad de hidrogeno permite reemplazar, al menos en parte, el hidrogeno consumido durante la polimerizacion, el hidrogeno evacuado con el polimero, asi como el hidrogeno perdido como consecuencia de purgas susceptibles de ser efectuadas en el circuito; es posible, bien entendido, ajustar la proporcion en hidrogeno de la mezcla gaseosa reaccional por una introduccion directa de un sobrante de hidrogeno en el reactor.
- 5.
10. La velocidad ascensional a conferir a la mezcla gaseosa para mantener en esta ^{do} fluidificado el polimero presente en el reactor está en relacion con los parametros físicos del polimero y de la mezcla gaseosa, de los que los principales son la dimension de las particulas del polimero, la masa especifica de éste, asi como la viscosidad y la masa especifica de la mezcla gaseosa; velocidades ascensionales del orden de algunos decimetros por segundo son las mas usuales.
- 15.
20. La temperatura es mantenida en el reactor a un nivel suficiente para que la polimerizacion sea rapida sin, sin embargo, ser demasiado proxima de la temperatura de reblandecimiento del polimero, a fin de evitar en este último caso la formacion de aglomerados de polimero. En la fabricacion del polietileno, la temperatura está generalmente comprendida entre 60 y 115°C. La temperatura en el reactor es preferentemente mantenida al valor deseado, principalmente por un enfriamiento de la mezcla gaseosa que sale del reactor, lo que permite eliminar las calofias producidas durante la polimerizacion.
- 25.
30. La presion parcial a la que es sometida la olefina a polimerizar en el reactor está en relacion con la naturaleza de esta olefina asi como con la temperatura que reina en la instalacion, a fin de evitar que la olefina se liquide en la parte mas fria del circuito. En la practica, este riesgo no puede presentarse mas que con los homologos superiores del



etileno; cuando la polimerización es efectuada a partir del etileno, las temperaturas son mantenidas a valores superiores a la temperatura crítica del etileno, próxima de 10°C, estando entonces comprendida la presión total, la mayoría de las veces entre 10 y 40 bares.

5. Los co-catalizadores puestos en práctica en el procedimiento de la invención están preferentemente constituidos por al menos un compuesto organoaluminico de fórmula media $\text{AlR} \frac{\text{X}}{\text{x}} \frac{\text{x}}{\text{x}}$, en la que R representa un grupo alcoholico de 1 a 12 átomos de carbono, X un átomo de hidrógeno o de un halógeno, preferentemente cloro y x un número entero o fraccionario
10. que puede tomar cualquier valor de 1 a 3. Los co-catalizadores son ventajosamente puestos en práctica en cantidades tales que la proporción atómica: Metales de los grupos II y III de los co-catalizadores/Metales de transición de los sub-grupos IVa, Va y VIa del sólido de actividad catalítica, esté comprendida entre 1 y 50. Los co-catalizadores pueden ser
15. introducidos en el reactor de diferentes modos. Así pues, los co-catalizadores organoaluminicos, que generalmente son líquidos en condiciones normales de temperatura y de presión, pueden ser directamente introducidos en el reactor; éstos co-catalizadores pueden ser igualmente ser vaporizados y mezclados a la olefina o a las olefinas introducidas en el
20. reactor. Preferentemente sin embargo, los co-catalizadores son introducidos en el reactor al mismo tiempo que el compuesto sólido de actividad catalítica con el que han sido puestos en contacto previamente; esta forma de introducción de los co-catalizadores es particularmente ventajosa cuando el compuesto sólido de actividad catalítica está constituido
25. por un prepolímero.

- La mezcla gaseosa no está en contacto con el compuesto sólido de actividad catalítica presente en el reactor más que durante una duración limitada generalmente inferior a algunas decenas de segundos. Por este motivo, sólo una fracción de la olefina o de las olefinas introducidas en el reactor es polimerizada allí y es por consiguiente practica-
- 30.



- mente necesario reciclar en el reactor la mezcla gaseosa que de allí sale. A fin de evitar que la mezcla gaseosa arrastre partículas del polímero a la salida del reactor, este último puede por ejemplo estar provisto en su parte superior de un recinto denominado de tranquilización que posee
5. una sección superior a la del reactor; en este recinto la velocidad ascensional de la mezcla gaseosa es mas pequeña que en ^{el} reactor, lo que permite a las partículas de polímero arrastradas caer de nuevo en el reactor. Las partículas de polímero arrastradas por la mezcla gaseosa pueden ser igualmente separadas en un ciclón y ser enviadas de nuevo al reactor, preferentemente a la parte inferior de éste. Al provocar la polimerización de las olefinas un desprendimiento de calor es preciso eliminar el calor producido a fin de mantener una temperatura constante en el reactor; esta eliminación de calor es preferentemente realizada haciendo circular la mezcla gaseosa a reciclar en un cambiador de calor situado al exterior
10. del reactor.
- 15.

El polímero puede ser evacuado del reactor por medio de diferentes dispositivos mecánicos. El dispositivo preferido consiste en proveer la parte inferior del reactor de un orificio susceptible de ser obturado y que comunica con un recinto en el que reina una presión inferior a la

20. del reactor. La abertura del orificio durante una duración determinada permite introducir en este recinto la cantidad deseada de polímero. Una vez ha sido cerrada la abertura basta a continuación hacer comunicar el recinto con el exterior para recoger el polímero.

El procedimiento de la invención es preferentemente puesto en práctica de modo que las condiciones de funcionamiento del reactor sean sensiblemente constantes. Esta forma de funcionamiento puede obtenerse

25. prácticamente haciendo circular por el reactor una mezcla gaseosa de características sensiblemente constantes, constituida para la mayor parte por mezcla gaseosa reciclada.

30. Dos instalaciones susceptibles de ser puestas en práctica en el

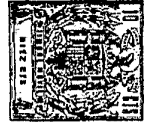


procedimiento de la invencion estan esquematicamente representadas en seccion vertical en las figuras 1 y 2.

5. La instalacion representada en la figura 1 comprende un reactor de lecho fluidizado 1, de forma cilindrica, provisto en su parte inferior de una rejilla 2 destinada a repartir la mezcla gaseosa de una manera sensiblemente uniforme sobre todas las secciones horizontales del reactor 1. Este último está provisto en su parte superior de un recinto de tranquilizacion 3, de seccion horizontal mayor que la del reactor 1. La parte superior del recinto 3, en forma de casquete esferico, comunica con un con
10. ducto que transporta la mezcla gaseosa que sale del reactor.

El conducto 4 comunica con una salida 5, por medio de la cual es posible efectuar purgas en el circuito de gas y con un cambiador de calor 6. Un compresor 7 se une por un conducto 8 al intercambiador de calor 6 y por un conducto 9 a la parte inferior en forma de casquete esferico,
15. del reactor 1, situada bajo la rejilla 2. Un conducto 10, conectado sobre el conducto 9 permite introducir las olefinas en el reactor. El dispositivo de alimentación de solido de actividad catalitica comprende un recinto 11, de forma general cilindroconica, provisto en su parte superior por un conducto 12 para la introducción del solido de actividad catalitica y de un conducto 13 para la introducción de hidrógeno. El recinto 11
20. comunica, por medio de un conducto 14 susceptible de ser obturado, con una camara 15, igualmente de forma general cilindroconica. En la porcion extrema inferior de la camara 15 se fija un distribuidor rotativo 16 que vierte el solido de actividad catalitica en un canalón 17 alimentado de hidrógeno por el conducto 18. Un conducto 19 desemboca en el reactor 1 por encima de la rejilla 10. Un recinto 20, situado bajo el reactor se une a un orificio situado en la rejilla 2 por un conducto 21 provisto de un sistema de obturacion 22. El recinto 20 comunica con el medio exterior por el conducto 23, por el que el polimero es evacuado.

30. La instalacion representada en la figura 2 comprende un reactor



de lecho fluidizado 24, de forma cilíndrica y provisto en su parte inferior de una rejilla 25. La parte superior del reactor 24 se une por un conducto 26 a un ciclón 27 en el que se separan las partículas sólidas arrastradas por la mezcla gaseosa que sale del reactor 24. Un conducto 28 une la porción extrema inferior del ciclón 27 al reactor 24, desembocando el conducto 28 en el reactor 24 por encima de la rejilla 25. Un conducto 29 fijado sobre la parte superior del ciclón 27 conduce la mezcla gaseosa que sale del ciclón 27 hacia un filtro 30. Un conducto 31 sobre el que se fija un respiradero 32 une el filtro 30 a un intercambiador de calor 33; sobre este último se fija un conducto 34 unido a la alimentación del compresor 35. Un conducto 36 une la salida del compresor 35 a la parte inferior, en forma de casquete esférico, del reactor 24, situada por debajo de la rejilla 25. Un conducto 37, ramificado sobre el conducto 36, permite introducir las olefinas en el circuito reaccional. El dispositivo de alimentación del sólido de actividad catalítica está agenciado como en la instalación representada en la figura 1, con un recinto 38; dos conductos 39 y 40 respectivamente para la alimentación del recinto 38 de sólido de actividad catalítica y de hidrógeno, un conducto 41, susceptible de ser obturado, que une el recinto 38 a una cámara cilíndrica 42. Un distribuidor rotativo 43 comunica con un canalón 44 sobre el que se fija un conducto 45 de alimentación de hidrógeno y un conducto 46 unido al conducto 28. El conducto 46 permite alimentar el reactor de sólido de actividad catalítica. El dispositivo de evacuación del polímero se realiza como en la instalación representada en la figura 1 con un recinto 47 unido por un conducto 48 a la rejilla 25 del reactor 24. El conducto 48 está provisto de un sistema de obturación 49. El recinto 47 comunica con el medio exterior por el conducto 50 por medio del cual el polímero es evacuado.

Ejemplo

En este ejemplo el sólido de actividad catalítica está consti-



tuido por un prepolimero.

a) Preparacion del prepolimero.

Se opera en un reactor de acero inoxidable provisto de un agitador mecanico y de un dispositivo de calefaccion o de enfriamiento por circulacion de un liquido en una doble envolvente.

5. Se introducen alli sucesivamente dos litros de n-heptano, 5,15 g (14 milimoles) de tri n-octilaluminio y 2,16 g (14 milimoles) de un tricloruro de titanio obtenido por reduccion de tetracloruro de titanio por medio de cloruro de dietilaluminio. A continuacion se introduce en el reactor hidrogeno hasta que la presion alcance 4 bares y despues se calienta el contenido del reactor a 80°C y se introduce alli etileno a un caudal de 200 g/hora.

10. Despues de 2 horas y media de polimerizacion se cesa la introduccion de etileno y despues se desfasifica el reactor por medio de una corriente de nitrogeno. Se separa el prepolimero obtenido y despues se le somete a dos extracciones sucesivas por mezcla del prepolimero con dos litros de n-heptano a 80°C cada vez, siendo a continuacion el prepolimero separado del n-heptano por decantacion. Despues de la segunda extraccion se añaden 12,9 g (35 milimoles) de tri n-octilaluminio a la suspension

15. concentrada de prepolimero. Esta suspension es a continuacion secada bajo vacio.

20. Se recogen 485 g de un prepolimero que se presenta bajo la forma de un polvo fino, constituido por granulados de 150 micrones de diametro por termino medio.

25. b) Polimerizacion.

Se opera en una instalacion tal como se ha representado en la figura 1, el reactor 1 de acero inoxidable posee un diametro de 150 mm y el recinto de tranquilizacion 3 un diametro de 250 mm.

30. Se introduce en el reactor 2 kg de un polietileno que proviene de una fabricacion anterior y despues, durante 1 hora y por medio del



conducto 10, una corriente de nitrógeno a 90°C a fin de secar el polietileno.

Se introduce el prepolimero preparado en a) en el recinto 11, así como el hidrógeno por mediación del conducto 13.

5. Por el conducto 10 se introduce a continuación etileno a 90°C en el reactor 1 así como hidrógeno a la misma temperatura por el conducto 18, de modo que el gas presente en el reactor esté constituido en volúmenes por 60% de etileno y 40% de hidrógeno bajo una presión de 20 bares.

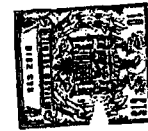
10. Al ser la velocidad ascensional del gas en el reactor de 15 cm/sec., se introduce en el reactor, por mediación de la tolva 15, del distribuidor 16 y del conducto 19, de 10 a 11 g de prepolimero cada 20 minutos siendo propulsado este prepolimero por 5 N.l de hidrógeno cada vez.

15. Se observa, por la medida de la pérdida de carga del lecho o la variación de altura del lecho, que la velocidad de polimerización se establece en 500 g/hora aproximadamente. Se mantiene la cantidad de polímero presente en el reactor a un valor sensiblemente constante por trasiego de 500 g aproximadamente de polímero cada hora por mediación del conducto 21 y del recinto 20.

20. El polímero recogido se presenta bajo la forma de un polvo homogéneo, de una granulometría media de 350 micrones. El polímero posee una masa volumétrica aparente de 0,45 g/cm³, un índice de fluidez de 2 a 190°C y bajo una carga de 5 kg y una proporción en titanio de 100 partes en peso por millón.

NOTA

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada
30. en Francia con el número 72 40810 de 17 de Noviembre de 1.972, acciéndose



por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita una Patente de Invencion por 20 años, en España, sobre: PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION EN SECO DE OLEFINAS, caracterizandose por lo siguiente:

5.

1.- Procedimiento de polimerizacion en seco de olefinas, en particular para obtener polimeros olefinicos de un peso molecular generalmente superior a 50.000, por polimerización de olefinas de formula CH_2-CHR en la que R es un atomo de hidrogeno o un radical alcohilo de 8 atomos de carbono como maximo, en presencia de un sistema catalitico que comprende un catalizador constituido por un solido de actividad catalitica que comprende un compuesto solido de un metal de transición de los sub-grupos IVa, Va o VIa de la clasificacion periodica de los elementos y por al menos un co-catalizador constituido por un compuesto organometalico de un metal de los grupos II o III de la clasificacion periodica, caracterizado porque comprende la conservacion del solido de actividad catalitica bajo una atmosfera de hidrogeno; la introducción separada en un reactor de polimerizacion de las olefinas por una parte de la olefina o de las olefinas a polimerizar y por otra parte del solido de actividad catalitica, siendo introducido este último en el reactor por medio de una corriente de hidrogeno; la circulacion en el reactor que contiene polimero en curso de formación de una corriente ascendente de una mezcla gaseosa que contiene la olefina o las olefinas a polimerizar asi como hidrogeno; el reciclado en el reactor de los gases que salen de éste, si es necesario despues del enfriamiento de estos gases; y la evacuación de al menos una parte del polimero contenida en el reactor.

10.

15.

20.

25.

30.

2.- Procedimiento de polimerizacion en seco de olefinas, ^{segun la reiv. 1} caracterizado porque el compuesto solido de un metal de transición se elige entre compuestos solido del titanio trivalente o del titanio tetravalente.

mg



- 3.- Procedimiento segun la reivindicacion 1, caracterizado por-
que el solido de actividad catalitica está constituido por un prepolime-
ro obtenido por medio de una polimerizacion previa de una o varias olefi-
nas en el seno de un liquido inerte tal como un hidrocarburo alifatico,
5. y en presencia de un compuesto solido de un metal de transición de los
sub-grupos IVa, Va y VIa de la clasificación periodica de los elementos
y de un co-catalizador tal como un compuesto organo aluminico siendo a
continuación separado el prepolimero asi obtenido del liquido en el que
ha sido preparado.
10. 4.- Procedimiento segun la reivindicacion 3, caracterizado por-
que el prepolimero es sometido antes de su puesta en practica segun la
invencion, a una o varias extracciones por medio de un disolvente tal co-
mo un hidrocarburo alifatico.
15. 5.- Procedimiento segun la reivindicacion 1, caracterizado por-
que los co-catalizadores son puestos en practica en cantidades tales que
la proporcion atomica metales de los grupos II y III de los co-cataliza-
dores/metales de transicion de los sub-grupos IVa, Va y VIa del solido de
actividad catalitica, este comprendida entre 1 y 50.
20. 6.- Procedimiento segun la reivindicacion 1, caracterizado por-
que los co-catalizadores estan constituidos por al menos un compuesto
organoaluminico de formula media $AlR \frac{X}{x} \frac{-}{3x}$, en la que R representa un gru-
po alcoholo de 1 a 12 atomos de carbono, X un atomo de hidrogeno o de un
halogeno, preferentemente cloro y x un numero entero o fraccionario que
puede tomar cualquier valor de 1 a 3.
25. 7.- Procedimiento segun la reivindicacion 1, caracterizado por-
que el reactor comprende un lecho de polimero fluidizado por la mezcla
gaseosa que contiene hidrogeno asi como la olefina o las olefinas a poli-
merizar, estando coronado este reactor de un recinto de tranquilización
que posee una seccion superior a la del reactor.
30. 8.- Procedimiento segun la reivindicacion 1, caracterizado por-

ME



que el reactor comprende un lecho de polimero fluidizado por la mezcla gaseosa que contiene hidrogeno asi como la olefina o las olefinas a polimerizar, estando provisto este reactor de un ciclón en el que circula la mezcla gaseosa que sale del reactor y siendo retornadas las particulas separadas en el ciclón al reactor.

5.

9.- Procedimiento segun la reivindicacion 1, caracterizado por que la olefina polimerizada es principalmente etileno siendo efectuada la polimerización a partir de una mezcla gaseosa que puede contener hasta el 80% de hidrogeno en volumen, estando comprendida la presión entre 10 y 40 bares y estando comprendida la temperatura entre 60 y 115°C.

10.

10.- Procedimiento de polimerizacion en seco de olefinas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

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

15.

Madrid, 17 NOV. 1973

Naphtachimie,

L. GOMEZ ACEVEDO Y MURBEY
p. p. Firmado: L. Gaste Fernández

enle

Fig. 1.

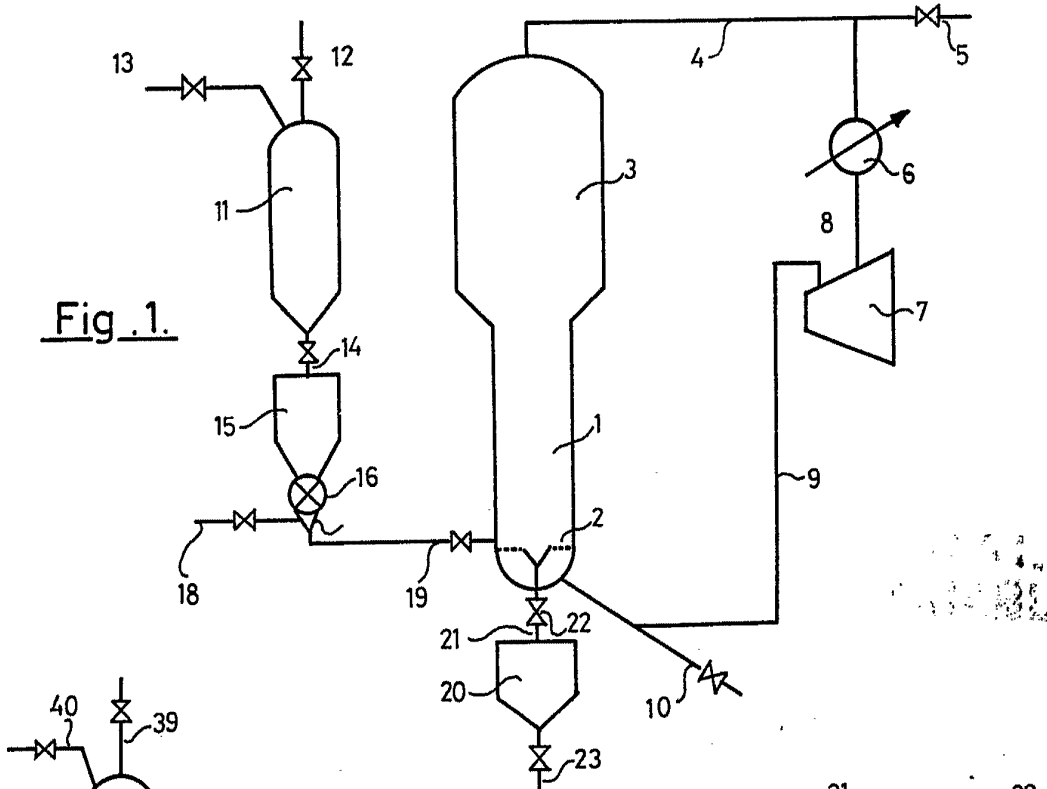
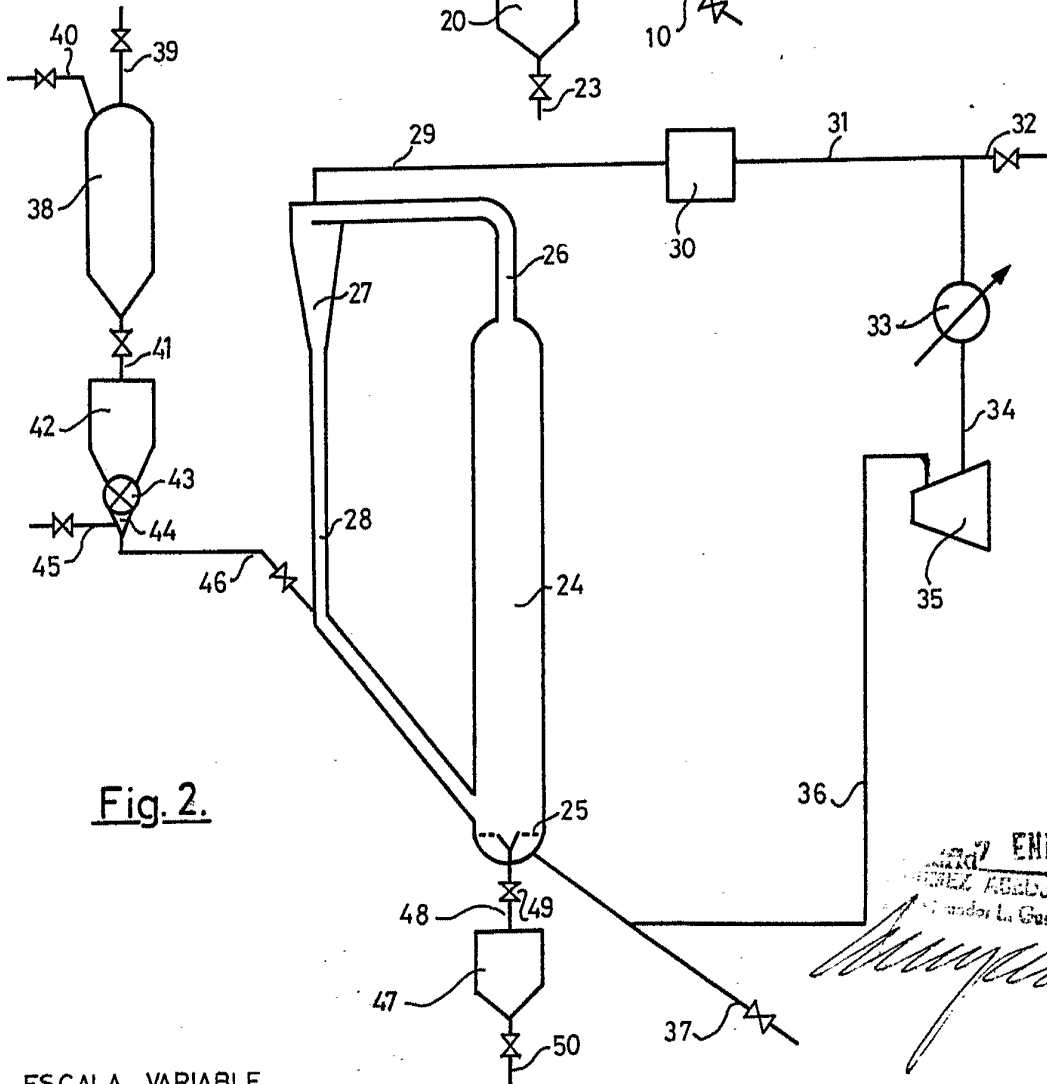


Fig. 2.



ESCALA VARIABLE.

ENE. 974
ABRUJ Y INQUE
La Guata