

429274

PATENTE DE INVENCION

RC-1288-M200.



COYE

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION CONTINUA DE UN  
MONOMERO QUE COMPRENDE ETILENO.

*Solicitante:* DART INDUSTRIES, INC., entidad norteamericana, residen-  
te en P.O. Box 37, Paramus N.J. 07652, EE.UU. de A.

La presente invención se relaciona con la polime-  
rización de etileno y, más particularmente, con perfeccio-  
namientos en la eficacia de la polimerización de etileno a  
elevada presión en reactores tubulares.

5

La polimerización a elevada presión de etileno



en presencia de iniciadores formadores de radicales libres, empleando reactores tubulares, es bien conocida en la técnica y se ha empleado a escala comercial durante muchos años. Generalmente, estos procesos de polimerización comprenden alimentar  
5 continuamente por lo menos una porción del etileno total e iniciadores a la entrada del reactor tubular, a elevadas velocidades y temperaturas relativamente bajas, causando el calor exotérmico de la reacción la subida de temperatura hasta un máximo, seguido por enfriamiento. Normalmente se establecen  
10 por lo menos dos de tales zonas de reacción en la longitud del reactor tubular, mediante la introducción de monómero frío y/o iniciadores, adicionales, en un punto o puntos ulteriores al máximo de temperatura antes mencionado. Con el fin de separar el calor de reacción, el tubo está rodeado por camisas en  
15 cuyo interior se proporciona un medio de enfriamiento en circulación para disipar el calor de reacción de la polimerización. La corriente efluente del reactor, que contiene producto polimérico y monómero sin reaccionar, se reduce de presión y se introduce en una zona de separación de alta presión. En dicha zona de separación de alta presión, se separa una porción  
20 principal del monómero sin reaccionar que se recicla al reactor después de la refrigeración y compresión, mientras que el polímero y el restante monómero sin reaccionar se pasan a un separador de baja presión, en donde se separa más monómero sin reaccionar del producto polimérico. Una porción del gas de baja  
25 presión se puede comprimir y combinar con la corriente gaseosa de reciclaje procedente del separador de alta presión, mientras que la porción restante se extrae del ciclo de reacción como gas de purga para evitar la acumulación de cantidades excesivas de impurezas relativamente inertes introducidas, por ejem-

30



5 plo, con las corrientes de alimentación de monómero fresco. Si se desea, el efluente del reactor se enfría poniéndolo en contacto con un medio de enfriamiento tal como alimentación de monómero fresco, gas de recicló, agua, disolvente orgánico y similares, después de la salida del tubo del reactor. La gamma de temperatura para el efluente que sale del reactor tubular, varía considerablemente en función de la presión. La temperatura de salida máxima del reactor es seleccionada teniendo en cuenta razones de seguridad, calidad del producto y economía, ya conocidas en la técnica. En general, cuanto más elevadas sean las presiones del reactor menores serán las temperaturas máximas de salida. Por lo tanto, para una presión de operación de aproximadamente  $280 \text{ kg/cm}^2$ , la temperatura máxima de salida podrá ser de unos  $260^\circ\text{C}$ , mientras que para presiones operativas de aproximadamente  $140$  a  $245 \text{ kg/cm}^2$ , la temperatura máxima de salida podrá ser de  $293$  a  $271^\circ\text{C}$ , respectivamente. Sin embargo, y como antes se ha mencionado, ésto puede variar.

15 Un ejemplo de los procesos antes citados, se describe en la Patente británica No. 1.160.659 la cual se incorpora aquí con fines de referencia. Sin embargo, debe entenderse que para los fines de la presente solicitud, la forma o secuencia particular de introducir la alimentación de monómero e iniciadores al reactor, no es importante y podrán utilizarse también otras muchas variaciones o modificaciones de las mismas, no cubiertas por dicha patente.

20 Uno de los inconvenientes serios de los procesos antes mencionados es la acumulación gradual de material polimérico en el interior del reactor tubular, con la consecuente disminución en la transferencia térmica global del reactor al medio de enfriamiento. Esto es evidente a partir del incremen-

25

30



5 to gradual en la temperatura del reactor con el tiempo, espe-  
cialmente en la salida del reactor, incluso con el empleo de  
un pulso rápido de presión del reactor durante la polimeriza-  
ción. Una vez alcanzada la temperatura de salida máxima permi-  
tible del reactor, el índice en fundido del reactor puede in-  
crementarse notablemente por encima del modelo para el produc-  
to, hasta que el reactor está limpio, o la reacción se puede  
terminar manteniendo el pulso de presión en el reactor limpio,  
o la unidad puede ser completamente cortada durante el lavado  
10 con disolvente. Cada uno de los métodos anteriores de limpieza,  
tiene limitaciones y desventajas económicas. El "tiempo muerto"  
necesario para tal operación de limpieza, asciende normalmente  
a muchas horas y generalmente las eficacias de operación osci-  
lan entre 80 y 85 %. Puesto que las instalaciones comerciales  
15 son en general muy grandes con velocidades de producción de po-  
límero por hora de muchos miles de kg, es evidente que incluso  
una mejora de algunos porcentajes en la eficacia, representará  
ahorros considerables al fabricante.

20 Según lo anterior, constituye un objeto de la presen-  
te invención proporcionar un procedimiento para la producción  
de polímeros de etileno con una eficacia mejorada. Otro objeto  
consiste en disminuir los atascos del reactor tubular emplea-  
dos para la producción a elevada presión de polímeros de etile-  
no.

25 Otros objetos serán evidentes a partir de la memoria  
y reivindicaciones anexas.

De acuerdo con la presente invención, los objetos an-  
teriores se consiguen en un proceso de polimerización de alta  
presión de etileno, introduciendo pequeñas cantidades de hidró-  
30 geno en el reactor tubular, ascendiendo a una cantidad compren-



dida entre 10 y 150 ppm en volúmen, aproximadamente, de la carga de monómero fresco al reactor. Convenientemente, la corriente de hidrógeno se introduce al sistema de reacción con la carga de monómero fresco pero, sin embargo, se encuentra también dentro del alcance de la invención el introducir la corriente de hidrógeno en la corriente de reciclo de monómero. Con el fin de proporcionar una operación segura, sin problemas de fragilización con hidrógeno cuando se emplean materiales de construcción relativamente ordinarios para los reactores a elevada presión, es preferible que la concentración de hidrógeno no exceda de 50 ppm en volúmen, basado en la carga de monómero fresco. La pequeña concentración de hidrógeno en el reactor es insuficiente para causar cambios notables en la calidad del producto. Se hace referencia a la Patente USA No. 2.387.755 la cual describe que una concentración de por lo menos 0,1 % en peso (1.000 ppm en peso que es igual a unas 14.000 ppm en volúmen) de hidrógeno, es necesario para modificar las propiedades del producto de polietileno.

Se desconoce la forma en la cual el hidrógeno reduce la formación de atascos de polímeros sólidos en las superficies internas del tubo reactor. Es posible que el hidrógeno se combine con algún precursor reactivo presente en la alimentación de etileno como impureza. El etileno disponible en el comercio contiene normalmente unas cuantas decenas por ciento, sobre una base molar, de una amplia variedad de impurezas, incluyendo monóxido de carbono, acetilenos, diolefinas, etc. Otra explicación posible podría ser la de que el hidrógeno retarda la reacción de ramificación de cadena larga y reduce la tendencia para formar polietileno de peso molecular ultraelevado. Sin embargo, y cualquiera que sea el mecanismo, la pre-



sencia de hidrógeno en el reactor según la presente invención, incrementa dramáticamente la eficacia de operación del proceso, es decir, se obtienen mejoras típicas que ascienden a un 10 % o más.

5 El diámetro interior del tubo reactor oscila generalmente entre 12,7 y 50,8 mm y la relación L/D es de por lo menos 2000 a 1 y de hasta 2.000.000 a 1, o superior. La gama de presiones de reacción es de por lo menos 1.050 hasta 7.000 kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente y la gama de temperaturas es de 121 a 10 343°C aproximadamente. Las presiones en el separador de alta presión, oscilan entre 105 y 525 kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente.

Los iniciadores para la reacción de polimerización incluyen oxígeno y peróxidos tales como peróxido de hidrógeno, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, peróxido de caproilo, peróxido de lauroilo, peroxisisobutirato de t-butilo, peróxido de 15 benzoilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de p-clorobenzoilo, peroxidicarbonato de diisopropilo, peróxido de acetilo, peróxido de decanoilo, peroxipivalato de t-butilo, peroxibenzoato de t-butilo, peróxido de cumilo, dióxido de dietilo, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de metiletilcetona, diperoxifalato de di-t-butilo, peróxido de hidroxihexilo, peróxido de diclohexanona, hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de pinano, hidroperóxido de cumeno, peróxido de t-butilo, dihidroperóxido de 2,5-dimetil-hexano-2,5, peroxoato de 20 t-butilo, peracetato de t-butilo, hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo y similares, o mezclas de los anteriores.

La concentración total de iniciadores varía según el tipo y cantidad introducida. Así, para reacciones de polimerización efectuadas a presiones de aproximadamente 1.050 25 kg/cm<sup>2</sup>, pueden utilizarse cantidades tan elevadas como de 500 30



partes por millón, sobre una base molar de etileno, mientras que para presiones superiores, tales como 2.800 a 4.200 kg/cm<sup>2</sup>, la concentración puede ser tan baja como de 1 a 5 partes por millón.

5                    Además de la alimentación de etileno, puede emplearse un comonomero en una cantidad de 0,1 a 20 moles % de la alimentación de etileno. Ejemplos ilustrativos de tales comonomeros, incluyen alfa-olefinas, tales como propileno, butenos y pentenos; y acetato de vinilo. Se pueden introducir también modifi-  
10                    cadores conocidos en el sistema de polimerización con la alimentación, en cantidades de 0,01 a 5 moles % de la alimentación de etileno. Los modificadores incluyen, por ejemplo, hexano o butano. La adición de un comonomero y/o modificadores permite la variación de las propiedades típicas de los productos de  
15                    polietileno, como se conoce ya en la técnica.

Los siguientes ejemplos ilustran el proceso y las ventajas derivadas del mismo.

La polimerización a gran escala de etileno (conteniendo 1 parte por millón de hidrógeno aproximadamente), para  
20                    producir polímero de grado película, se efectuó en una batería de 6 reactores tubulares, encamisados con agua, cada uno de ellos teniendo una relación L/D de 13.400, y estando previstos de medios para la alimentación de etileno fresco y de recicló, modificador de propileno e iniciadores a la entrada del reactor tubular, estableciéndose con ello una primera zona de  
25                    reacción que tiene un máximo de temperatura a aproximadamente 1.850 diámetros de la entrada. Se introdujeron más etileno e iniciadores aguas abajo de dicho máximo de temperatura, en puntos situados a 6.700 diámetros y 7.070 diámetros, respectiva-  
30                    mente, de la entrada, y se estableció una segunda zona de reac-



ción con un segundo máximo de temperatura a 9.000 diámetros  
aproximadamente de la entrada. Las cantidades de iniciadores  
alimentados al reactor, se ajustaron para dar las temperatu-  
ras máximas deseadas. El efluente del reactor se pasó a un  
5 separador de alta presión para separar el etileno sin reaccio-  
nar del polímero. El gas separado se recicló a la entrada del  
extremo frontal del reactor tubular, después de la compresión,  
y a continuación el polímero se pasó a un separador de baja  
presión en donde se separó y extrajo más monómero sin reaccio-  
10 nar del sistema de reacción. Las indicaciones del atasco pro-  
gresivo de los reactores, fueron proporcionadas por el aumento  
gradual en las temperaturas del reactor en el punto de la  
segunda introducción de alimentación y en la salida de cada  
uno de los reactores tubulares, en donde la subida de tempe-  
15 ratura fue incluso más pronunciada. Una vez alcanzado el máxi-  
mo de temperatura de salida permitible, de un reactor, este  
último se cortó para proceder a su limpieza. Esto sucedió  
seis veces durante una operación de 7 días de los 6 reactores.  
Las condiciones de operación nominales se muestran en la Ta-  
20 bla I y los análisis pertinentes con respecto a la calidad del  
producto se ofrecen en la Tabla II.

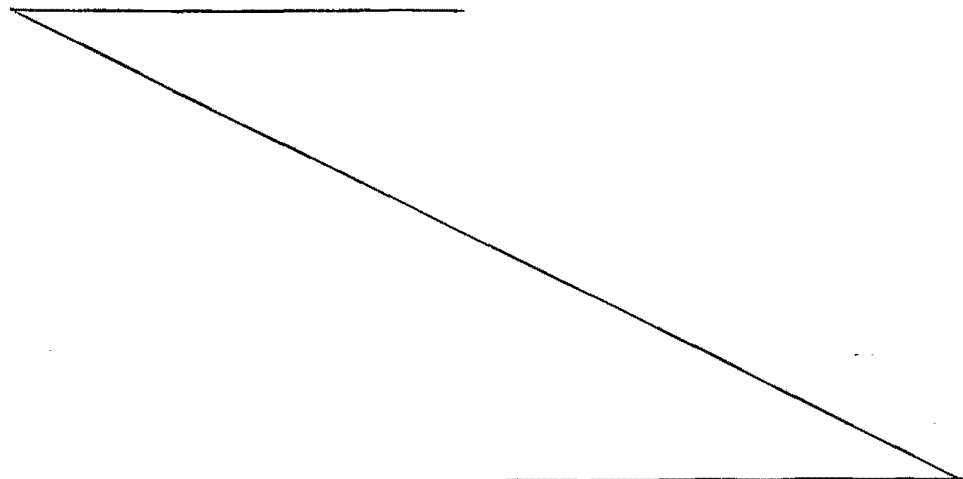




TABLA I

	Velocidades de flujo de alimentación de etileno en % de la alimentación fresca	
	Entrada	10,7
	a 6700 Diámetros	17,9
5	Reciclo	71,4
	Velocidad espacial de etileno kg/hr/litro de volumen de reactor	73,6
	Relación molar de iniciador <sup>(1)</sup>	
	Entrada	4/2/1/0,4/0,2
	a 7070 Diámetros	0/2/1/0,4/0,2
10	Concentración de modificador - moles % (Base de alimentación total de etileno)	0,3
	Presión - kg/cm <sup>2</sup>	2.380
	Temperaturas del reactor, °C	
	Entrada	171
15	Primer máximo	327
	a 6700 Diámetros (principio-final)	199 - 216
	Segundo máximo	327
	Salida (principio - final)	224 - 285
20	Régimen de producción de polietileno - % de la velocidad de alimentación	20,4
	(1) La relación molar es para el sistema peróxido de decanoilo/peróxido de benzoilo/peracetato de t-butilo/peróxido de di-t-butilo/hidroperóxido de paramentano.	

TABLA II

	Indice de fusión gm/10 min.	2,2
25	Densidad	0,919
	Valor de impacto Dart, gm/0,0254 mm de película (ASTM D-1709)	110

Se operaron los mismos reactores bajo condiciones idénticas excepto que el hidrógeno se había añadido al etileno



5 fresco en cantidades de 20 partes por millón en volúmen. La concentración de hidrógeno en la corriente de reciclo fue, según análisis, de aproximadamente 31 ppm en volúmen. Los reactores se operaron durante 8 días con solamente una interrupción necesaria para su limpieza. El análisis del producto polimérico no demostró cambio alguno del obtenido en las operaciones sin adición de hidrógeno.

N O T A

=====

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 en

15 Norteamérica con el nº 388.306 de 14 de agosto de 1.973, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA

20 LA POLIMERIZACION CONTINUA DE UN MONOMERO QUE COMPRENDE ETILENO; caracterizándose por lo siguiente:

25 1.- Procedimiento para la polimerización continua de un monómero que comprende etileno, en presencia de un iniciador de radicales libres, empleando un sistema de reacción que comprende un reactor tubular indirectamente enfriado en donde el monómero se introduce a por lo menos la entrada del reactor y se proporciona gas de monómero fresco de refuerzo al sistema de reacción, separándose el producto polimérico del monómero sin reaccionar y reciclándose este último al reactor; caracterizado porque comprende añadir continuamente hidró

30



geno al reactor en cantidades correspondientes a 10-150 ppm en volúmen del gas de monómero fresco de repuesto introducido al sistema de reacción.

5

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el hidrógeno se añade con el gas de monómero fresco de repuesto.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el hidrógeno se añade con la corriente de monómero de reciclo.

10

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se introduce más monómero en un punto de la longitud del reactor y se introduce una porción del hidrógeno con dicho monómero adicional.

15

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el hidrógeno se añade en una cantidad correspondiente a 10-50 ppm en volúmen del gas de monómero fresco de repuesto introducido al sistema de reacción.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el monómero consiste esencialmente en etileno.

20

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el monómero es una mezcla de etileno y por lo menos otro monómero copolimerizable con el mismo.

25

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se introduce por lo menos una porción del hidrógeno con la corriente fresca de repuesto del monómero copolimerizable con etileno.

9.- Procedimiento para la polimerización continua de un monómero que comprende etileno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.



Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 AGO. 1974

DART INDUSTRIES, INC.

COMERCIO EXTERNO Y TURISMO  
p.p. Firmado: L. Gual Ferrández