

100000
PATENTE DE INVENCION

RC-1308-M200.

Int. No. <u>CO8F</u>

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA PÓLIMERIZACION DE UNA
ALIMENTACION DE ALFA-OLEFINA.

=====

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

=====

La presente invención se relaciona con un procedi-
miento continuo para la polimerización de alfa-olefina en
presencia de un catalizador de cloruro de titanio activado
con un compuesto de organoaluminio y, más particularmente,
5 se relaciona con un procedimiento para proporcionar una ali-

mentación de monómero de alta pureza al reactor desde una fuente de monómero relativamente impuro.

Ya es bien conocido polimerizar continuamente alfa-olefinas empleando catalizadores de tricloruro de titanio activados con compuestos de organoaluminio, en una zona de polimerización, en donde se forma una lechada de polímero que comprende monómeros sin reaccionar y a continuación evaporar instantáneamente la lechada en una zona de presión inferior para obtener una corriente de vapor que contiene monómeros sin reaccionar y una corriente de polímero sustancialmente seca. Igualmente es bien conocido que los catalizadores de titanio son extremadamente sensibles a los contaminantes de la alimentación monómera, tales como oxígeno, compuestos que contienen oxígeno y compuestos que contienen azufre, por ejemplo agua, alcoholes, óxidos de carbono, compuestos carbonílicos, sulfuro de hidrógeno, mercaptanes y similares. Debido a las pequeñas cantidades de catalizador empleadas en la polimerización, dichas impurezas venenosas, incluso a concentraciones muy pequeñas, tienden a destruir por lo menos parte de la actividad del catalizador y, en consecuencia, a disminuir la eficacia catalítica (expresada en unidad de peso de polímero producido por unidad de peso del catalizador de $TiCl_3$ añadido). Igualmente, se ha encontrado que la proporción de polímero amorfo en el producto se incrementa cuando el catalizador ha sido parcialmente desactivado por dichos compuestos venenosos.

Hasta el presente, estos problemas han sido evitados en un gran grado, separando las impurezas por medio de un tratamiento de superfraccionamiento por tamices moleculares y otras técnicas de acabado. Sin embargo, el costo operativo y el consumo de energía de tales instalaciones de acabado, son

elevados, lo cual hace que la limpieza del monómero llegue a ser menos y menos practicable teniendo en cuenta que la energía es cada vez más escasa y costosa.

5 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un nuevo procedimiento para la polimerización en masa de alfa-olefinas en presencia de un catalizador de tricloruro de titanio activado por un compuesto de organoaluminio, a elevadas eficacias catalíticas.

10 Constituye también un objeto de la invención proporcionar una alimentación de monómero, de alta pureza, a la zona de reacción de polimerización en masa, desde una fuente menos pura.

15 Estos y otros objetos llegarán a ser fácilmente evidentes a partir de la siguiente descripción de la presente invención.

20 Según la presente invención, se proporciona un procedimiento que comprende añadir por lo menos una porción de un compuesto de organoaluminio a una corriente de una alfa-olefina que contiene impurezas que son perjudiciales para el catalizador de tricloruro de titanio, para desactivar dichas impurezas, alimentar la corriente monómera tratada a una zona de polimerización mantenida a presión elevada, introducir por separado el catalizador de tricloruro de titanio en el reactor con una corriente compuesta de monómero y obtenida como más
25 adelante se describe, separar una lechada compuesta de polímero y monómero sin reaccionar del reactor, evaporar instantáneamente la lechada para obtener una corriente de vapor compuesta de monómero sin reaccionar y una corriente de polímero, comprimir por lo menos una porción de la corriente de vapor compuesta de monómero sin reaccionar y emplear por lo menos una
30

porción de dicha corriente comprimida para la introducción del catalizador de titanio al reactor.

5 Tal como se emplea en esta memoria y en las reivindicaciones, una alfa-olefina quiere dar a entender un monómero tal como etileno, propileno, buteno-1, penteno-1 y olefinas que contienen hasta 10 átomos de carbono e incluyendo alfa-olefinas ramificadas tales como 3-metil-buteno-1, 4-metil-penteno-1, 4- y 5-metilheptenos-1 y similares. También está dentro del alcance de la invención el empleo de mezclas de tales alfa-olefinas.

10 El catalizador de titanio empleado en el proceso incluye tricloruro de titanio sólido o un producto de co-cristalización de tricloruro de titanio y cloruro de aluminio. La forma preferida para el catalizador es $TiCl_3 \cdot AlCl_3$, en donde n representa un número que puede variar de 1 a 5. La cantidad de catalizador empleado en la polimerización es muy pequeña y normalmente oscila entre 0,0002 y 0,003 partes en peso, aproximadamente, de la alimentación total de monómero. Con el fin de evitar la desactivación del catalizador, debido a la exposición al aire o agua, el catalizador se mezcla, antes de introducirlo en el recipiente de reacción, con un soporte inerte. Ejemplos de tales soportes son los hidrocarburos de alta viscosidad o mezclas de hidrocarburos, tales como los aceites refinados conocidos en la técnica como aceites blancos o aceites minerales blancos (con una viscosidad de 200-1000 segundos universales Saybolt aproximadamente, a 38°C) y los diversos petrolatos (vaselina).

25 Los soportes preferidos son los aceites minerales y mezclas de aceite mineral-petrolato. La proporción de soporte inerte deberá estar comprendida entre 20 y 40 % del peso de

30

la mezcla del catalizador y soporte, con el fin de proporcionar una mezcla (o lodo) que se pueda dosificar de forma exacta al reactor de polimerización y que pueda también ser manejado fácilmente con los equipos de bombeo disponibles en el comercio, tales como bombas de engranaje, y que esté libre de contaminación de aire y agua. El compuesto de organoaluminio empleado en la reacción, puede ser un trialquilaluminio o un monohaluro de dialquilaluminio, en donde los grupos alquilo pueden contener de 1 a 10 átomos de carbono y más particularmente de 2 a 8 átomos de carbono. El haluro preferido es el cloruro. Los compuestos de organoaluminio más preferidos son trietilaluminio y cloruro de dietilaluminio. Existen dos factores que han de tomarse en consideración a la hora de determinar la cantidad de compuesto de organoaluminio a utilizar en el proceso: 1) la cantidad necesaria para activar el catalizador de cloruro de titanio y 2) la cantidad necesaria para desactivar el contaminante catalítico de la alimentación. Normalmente, y para fines de activación, se utiliza suficiente compuesto de organoaluminio para proporcionar una relación molar de Al/Ti (excluyendo el aluminio presente en un catalizador co-cristalizado de fórmula $n \text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$) del orden de 1,5:1 a 150:1 aproximadamente, siendo la gama preferida la de 1,9 a 4:1 aproximadamente.

Para los fines de purificación de la alimentación, deberá utilizarse una cantidad estequiométrica, aproximadamente, de compuesto de organoaluminio, para desactivar los contaminantes, es decir oxígeno, compuestos que contienen oxígeno y compuestos que contienen azufre. Las concentraciones de tales contaminantes en el monómero se determinan fácilmente por análisis. La cantidad global de organoaluminio es, por lo tanto, la suma

de las cantidades necesarias para la activación del catalizador y la purificación de la alimentación.

5 Convenientemente, la cantidad total de compuesto de organoaluminio se añade a la corriente de monómero impuro; sin embargo, también está dentro del alcance de la invención, el introducir solo una porción del compuesto de organoaluminio total en la alimentación impura y añadir directamente la porción restante a la zona de reacción. La cantidad mínima a añadir a la alimentación impura es la cantidad estequiométrica
10 necesaria para reaccionar con los contaminantes del catalizador allí presentes. Al objeto de conseguir el contacto íntimo, necesario para la purificación de la alimentación, el compuesto de organoaluminio deberá introducirse en la alimentación impura en por lo menos 40 diámetros de tubería de la entrada al
15 reactor. Si se desea, los productos de reacción formados en la purificación se pueden separar del monómero, por ejemplo por filtración, aunque dicha etapa de separación no es necesaria.

 El lodo catalítico se introduce en el reactor a través de una boquilla. Puesto que es importante mantener limpia
20 la boquilla en todo momento, para evitar que se presente una polimerización en la porción de salida de la boquilla, la entrada de la misma está conectada también a una línea de alimentación de monómeros, sirviendo el monómero para lavar el lodo catalítico en el reactor. Una característica esencial de esta
25 invención es que la corriente de monómero usada para esta finalidad, se obtiene desde una zona de evaporación instantánea en donde la lechada del reactor se separa en polímero relativamente seco y vapor compuesto de monómero sin reaccionar. Esto se debe a que cualquier otra corriente de monómero tendría un efecto perjudicial sobre el catalizador de titanio. Por lo tanto,
30

si se fuera a utilizar la alimentación de monómero tratado, la presencia del compuesto de organoaluminio activaría de modo prematuro al catalizador en la boquilla y causaría el bloqueo en la misma, debido a la polimerización. Por otro lado, el monómero sin tratar sería totalmente inadecuado a causa de la presencia, en el mismo, de los contaminantes que desactivarían el catalizador. Sin embargo, la corriente que contiene monómero, procedente de la zona de evaporación instantánea, obtenida según la invención, está prácticamente libre de forma completa de los contaminantes catalíticos así como del activador de organoaluminio, debido a la baja presión de vapor de la misma a las temperaturas que reinan en la zona de evaporación instantánea. Cualquier compuesto de organoaluminio sin reaccionar permanecerá con el producto polimérico sólido.

El proceso de polimerización de esta invención será descrito con referencia a la polimerización de propileno, si bien debe quedar entendido, que la invención es aplicable a otras alfa-olefinas. La polimerización preferida, que implica el propileno es una en la cual el propileno se utiliza como monómero polimerizable, así como con la función de diluyente para la reacción de polimerización (reacción en masa). Aunque el propileno se ha indicada como el monómero preferido y como medio de polimerización también preferido, el proceso es aplicable, igualmente, a aquellos sistemas en donde un diluyente extraño (o mezclas de un diluyente extraño y propileno líquido) tal como un material normalmente gaseoso, se condensa y se utiliza como medio de polimerización. Ejemplos de diluyentes normalmente gaseosos, adecuados, son propano y butano. Es preferible emplear gases volátiles como medio diluyente en esta forma de realización del proceso, puesto que inmediatamente después

de la reacción de polimerización, la cual se efectúa normalmente a presiones superiores a 10,5 kg/cm² relativos, la lechada de polímero experimenta una caída de presión a, por ejemplo, 3,5 kg/cm² relativos o menos, en una zona de baja presión (por lo cual se quiere dar a entender una zona mantenida a una presión inferior a la existente en la reacción de polimerización) en donde, debido a la caída de presión y a la naturaleza volátil de los ingredientes de polimerización, se presenta una evaporación instantánea de éstos volátiles desde el polímero sólido.

Esta evaporación instantánea, que puede ser asistida por calentamiento, se traduce en un polvo de polímero que está sustancialmente seco, por cuyo término se quiere dar a entender un polímero que contiene 5 % o menos de volátiles. El monómero sin reaccionar, independientemente de que sea propileno y/o propileno y otra α -olefina, por ejemplo etileno (en los casos que implican copolímeros al azar), se toma por cabeza desde ésta zona de evaporación instantánea a baja presión y por lo menos una porción del mismo se comprime y condensa.

Como mínimo una parte del líquido comprimido se utiliza para lavar el catalizador en el reactor. Puesto que solamente se necesita realmente para esta finalidad una porción relativamente pequeña de líquido, es decir entre 10 y 50 % aproximadamente de la alimentación total, cualquier porción restante del líquido comprimido pueden introducirse directamente al reactor, si así se desea. Normalmente, se extrae del sistema una corriente de purga antes de la compresión, para evitar la acumulación excesiva de diversas impurezas y modificadores, tal como hidrógeno, etc. Alternativamente, solamente se comprime y condensa la porción de monómero sin reaccionar necesaria para lavar el lodo catalítico en el reactor, mientras que los

restantes vapores de monómero, de la zona de evaporación instantánea, se envían a una unidad de purificación de la alimentación para separar hidrógeno y similares. En los casos en donde se utiliza un diluyente inerte en la polimerización, la reposición fresca necesaria para compensar las pérdidas que se presentan en el sistema (con polímero sólido y corriente de purga) se trata también preferiblemente con el compuesto de organoaluminio para desactivar cualquier impureza allí presente. Igualmente, en el caso de una etapa de copolimerización en bloque posterior, el monómero usado en la formación del bloque polimérico se trata adecuadamente con cantidades suficientes de compuesto de organoaluminio, para separar los contaminantes catalíticos.

En las reacciones de polimerización de propileno con las cuales se relaciona particularmente esta invención, el propileno líquido se polimeriza en presencia del catalizador en una zona de reacción a temperaturas de 10 a 93°C o superior, pero con preferencia a temperaturas inferiores al punto de fusión del polímero formado o a temperaturas en las cuales el polímero se pondrá en solución en los medios de polimerización, y a presiones suficientemente altas para mantener los reactantes, de la zona de polimerización, en fase líquida. Convenientemente, para el propileno y/o diluyentes normalmente gaseosos, tales como propano o butano, las presiones de 10,5 kg/cm² y superiores mantendrán a los reactantes y/o diluyentes en forma líquida. Los sólidos totales en la zona de reacción, según este sistema, son normalmente del orden de 15 a 50 %, aunque evidentemente se pueden conseguir niveles inferiores o superiores, por ejemplo de hasta 60 % de sólidos de polímero. Sin embargo, y con el fin de manejar de un modo eficaz la lechada, es pre-

ferible mantener la polimerización al nivel de porcentaje de sólidos antes indicado. La reacción es continua y el propileno y catalizador se introducen continuamente en el sistema de reacción y se extrae del mismo practicamente de modo continuo a través de una válvula de descarga cíclica que asemeja una operación continua. Si se desea, se pueden añadir varios modificadores, tal como hidrógeno, para alterar las propiedades del producto polimérico. Dichos modificadores son bien conocidos en la técnica y, por lo tanto, no es necesario ampliar detalles con respecto a los mismos, ya que ellos no forman parte de esta invención. El polímero se pasa a continuación a una zona de extracción de cenizas para separar los residuos catalíticos y polímero amorfo de bajo peso molecular, por técnicas bien conocidas en el arte.

Los ejemplos comparativos indicados a continuación demuestran la superior eficacia catalítica y calidad del producto que se obtienen cuando una corriente de alimentación de monómero de alfa-olefina se trata con un compuesto de organoaluminio con anterioridad a su introducción en el reactor.

EJEMPLO DE CONTROL 1

Un reactor de acero, de 1 litro, se carga con 136 mg de catalizador que tiene la fórmula $3.TiCl_3.AlCl_3$ y el catalizador se activa con 159 mg de cloruro de dietilaluminio diluido a una solución 0,66 molar con n-heptano. El reactor se presuriza con hidrógeno a $0,525 \text{ kg/cm}^2$ relativos. A continuación se cargan en el reactor 400 cc (4,8 moles) de propileno líquido de calidad química que contiene 300 ppm de agua, sobre una base molar. Bajo agitación, el contenido del reactor se calienta a $65^\circ C$ y se mantiene a esta temperatura durante 2 horas, tras lo cual el polímero se separa del reactor y se seca. Se obtiene un

rendimiento de 87 g de polímero, sin extractar cenizas, que tienen un contenido en insolubles en heptano del 89,7 % en peso.

La productividad del catalizador de titanio es de este modo de 640 g de polímero por gramo de catalizador.

EJEMPLO 2

Se lleva a cabo un segundo experimento para demostrar los resultados mejorados obtenidos cuando el propileno se trata con una cantidad adicional de cloruro de dietilaluminio antes de su introducción en el reactor. De este modo, el monómero de propileno se trata previamente con una cantidad estequiométrica de cloruro de dietilaluminio que asciende a 1 mol por mol de agua presente en el monómero. El reactor se carga con las mismas cantidades de catalizador y cloruro de dietilaluminio que en el ejemplo de control 1 y luego se añaden 400 cc de propileno en mezcla con 175 mg de cloruro de dietilaluminio. Se mantienen las condiciones de polimerización del ejemplo de control 1, obteniéndose 118 g de polímero seco. La productividad es de 870 g de polímero por gramo de catalizador, lo cual está dentro de la gama normal observada en experimentos similares de laboratorio utilizando propileno de calidad de polimerización, conteniendo cantidades negligibles de impurezas perjudiciales. Se cree que el porcentaje superior de insolubles en heptano en el producto (92,1 % en peso) constituye un incremento significativo, lo cual indica una concentración superior de polímero cristalino en el producto.

Experimento de control 3

Este experimento se lleva a cabo para demostrar que la mejora en rendimiento y productividad, demostrada en el ejemplo 2, se debe al pretratamiento de la alimentación de pro-

pileno, antes de su contacto con el catalizador y no a la cantidad incrementada de cloruro de dietilaluminio per se. El reactor se carga de nuevo con 136 mg del catalizador de titanio, se añaden 400 cc de propileno sin tratar y a continuación 334 mg de cloruro de dietilaluminio. Se mantienen las mismas condiciones de polimerización que en los ejemplos anteriores. De nuevo, el rendimiento y la productividad son inferiores a lo normal: 68 g y 550 g de polímero por gramo de catalizador, respectivamente. Igualmente, se cree que el porcentaje de solubles en heptano (90,7 % en peso) es inferior al normal.

EJEMPLO 4

Este ejemplo se lleva a cabo para demostrar que el monómero sin reaccionar, extraído del reactor, constituye un medio excelente para introducir catalizador en un reactor sin que se presenten problemas de polimerización prematura.

Se repiten las condiciones del ejemplo 2 con la excepción de que el monómero se ha pretratado con una cantidad mayor de cloruro de dietilaluminio (400 mg) que antes (175 mg). Después de la polimerización, el monómero sin reaccionar se vaporiza y se burbujea a través de ácido sulfúrico diluido (5 %) para hidrolizar cualquier compuesto de organoaluminio presente en el vapor. El análisis del ácido sulfúrico diluido, con respecto al aluminio, indica solamente 0,5 ppm basado en el peso de monómero sin reaccionar. Sin embargo, esta traza de aluminio es directamente atribuible a la presencia de compuestos de aluminio en el ácido sulfúrico; por consiguiente, una corriente de monómero sin reaccionar, extraída de una zona separadora del polímero del monómero no contendrá ninguna cantidad perjudicial de compuestos de organoaluminio que cause la polimerización prematura, cuando se practica la presente invención. A conti-

nuación, se hace referencia al dibujo adjunto el cual ilustra una forma de realización preferida de esta invención. En el dibujo, 1 representa un recipiente de polimerización equipado con un agitador 2. el propileno líquido se introduce en 3 y se mezcla en la línea 6 con cloruro de dietilaluminio conducido a través de la línea 4. El lodo catalítico se alimenta a través de la línea 7 y se lava en el reactor con el propileno que fluye por la línea 8. La válvula de descarga cíclica 9 es del tipo que abre y cierra continuamente, de modo que la extracción de lechada del recipiente 1 asemeja a una operación continua de descarga. La línea 11 conduce a la lechada de polímero, que debido a la caída de presión es en este punto practicamente un vapor y un sólido, a una combinación 12 de ciclón-filtro de mangas, en donde se presenta una separación o evaporación instantánea, recogiénose el monómero de propileno sin reaccionar por cabeza a través de la línea 13, mientras que el polvo de polímero se descarga a través de la válvula 14 y línea 16 para su ulterior tratamiento (no mostrado). El vapor de propileno se conduce, por vía del compresor 19, al condensador 21, cámara de compensación 22 y bomba 23 en donde el monómero se encuentra en forma líquida y se recicla al reactor 1 por vía de la línea 8. Una porción del monómero líquido recogido en la cámara de compensación 22, se puede alimentar directamente, por vía del conducto 24, bomba 26 y conducto 27, al interior del reactor 1. Si se desea, se puede extraer una porción del vapor de propileno a través de la válvula 17 y línea 18 como una corriente de gas de purga. Alternativamente, se puede conducir de nuevo a la purificación de propileno.

N====O====T====A

30 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 Norteamérica con el nº 454.509 de 25 de marzo de 1.974; acogiéndose 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 CONTINUO PARA LA POLIMERIZACION DE UNA ALIMENTACION DE ALFA-OLEFINA; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento continuo para la polimerización de una alimentación de alfa-olefina, sustancialmente libre de contaminantes catalíticos, en presencia de un catalizador de dicloruro de titanio activado con un compuesto de organoaluminio, en una relación molar de compuesto de organoaluminio a cloruro de titanio comprendida entre 1,5:1 y 150:1 aproximadamente, en una zona de reacción mantenida a presión elevada, y en donde una lechada compuesta de polímero y monómero sin reaccionar se extrae de la zona de reacción y la lechada se evapora instantáneamente en una zona de separación de baja presión de la cual se extrae, por separado, un vapor compuesto de monómero sin reaccionar y un polímero; caracterizado porque comprende poner en contacto íntimamente una corriente de alfa-olefina, que contiene contaminantes catalíticos, con una cantidad adicional de compuesto de organoaluminio, para desactivar dichos componentes catalíticos y proporcionar la citada alimentación de alfa-olefina sustancialmente libre de contaminantes catalíticos; comprimir por lo menos una porción del vapor

de la zona de separación de baja presión; e introducir el catalizador de tricloruro de titanio con al menos parte de la corriente comprimida, al interior de la zona de reacción.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque por lo menos una porción del compuesto de organoaluminio utilizado para fines de activación del catalizador, se introduce directamente en la zona de reacción.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad total de compuesto de organoaluminio, empleado en el proceso, se pone en contacto con la corriente de alfa-olefina que contiene contaminantes catalíticos para proporcionar una alimentación de alfa-olefina sustancialmente libre de contaminantes catalíticos y que contiene suficiente cantidad de compuestos de organoaluminio sin reaccionar para proporcionar la relación molar del mismo al catalizador de tricloruro de titanio comprendida entre 1,5:1
15 y 150:1 aproximadamente en la zona de reacción.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la alimentación de alfa-olefina es propileno.

20 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador de tricloruro de titanio es un producto de co-cristalización de tricloruro de titanio y tricloruro de aluminio, representado por la fórmula $n\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$, en donde n es un número de 1 a 5.

25 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de organoaluminio es cloruro de dietilaluminio.

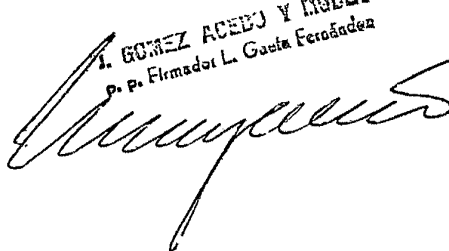
30 7.- Procedimiento continuo para la polimerización de una alimentación de alfa-olefina, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

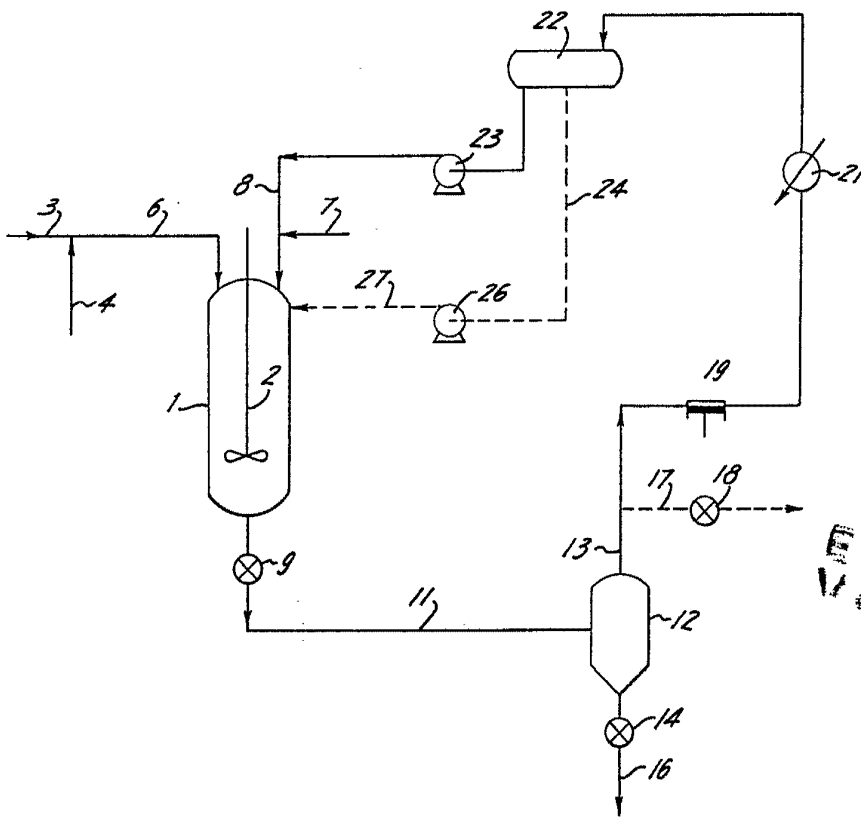
Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 25 MAR. 1975

DART INDUSTRIES, INC.

I. GÓMEZ ACEBU Y MOREI
P. P. Firmador L. Gusta Fernández





ESCALA
VARIABLE

25 MAR. 1975

Madrid

J. GOMEZ P...
P. R. Elme...
P. R. Elme...