



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 287 545**

51 Int. Cl.:
B01D 53/86 (2006.01)
C08F 6/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03780027 .3**
86 Fecha de presentación : **21.11.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1562690**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **17.08.2005**

54 Título: **Eliminación segura de compuestos volátiles oxidables de partículas, en particular partículas poliméricas.**

30 Prioridad: **22.11.2002 DE 102 54 807**
20.12.2002 US 435196 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2007

73 Titular/es: **Basell Polyolefine GmbH**
Bruhler Strasse 60
50389 Wesseling, DE

72 Inventor/es: **Mähling, Frank-Olaf;**
Neumann, Erich;
Finette, Andre-Armand y
Nieken, Ulrich

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 287 545 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 287 545 T3

DESCRIPCIÓN

Eliminación segura de compuestos volátiles oxidables de partículas, en particular partículas poliméricas.

5 La presente invención se refiere a un método para eliminar de manera segura uno o más compuestos volátiles oxidables que pueden formar una mezcla explosiva con oxígeno de partículas presentes en un depósito por medio de una corriente de gas, en el que se introduce una corriente de gas de entrada en el depósito, la corriente de gas se lleva el compuesto oxidable de las partículas y se descarga una corriente de gas de salida cargada con el compuesto oxidable del depósito, y también a un aparato para poner en práctica el método.

10 El producto polimérico formado en polimerizaciones está normalmente granulado o aglomerado y posteriormente se almacena de manera temporal en silos antes de hacerse pasar a un tratamiento adicional. Dependiendo del procedimiento de polimerización usado, el material granulado contiene una proporción más o menos alta de monómeros residuales que se liberan a partir de los gránulos durante el almacenamiento en el silo.

15 Para obtener un material granulado que esté lo más libre posible de monómero residual, normalmente se purga el silo con aire de manera que expulsa el monómero residual del producto polimérico en un procedimiento controlado por difusión. Entonces se oxida normalmente el monómero que se ha expulsado para dar CO₂ y agua mediante oxidación catalítica o se vuelve no nocivo de otra manera.

20 La purga de los silos con aire puede dar como resultado la formación de mezclas monómero/aire explosivas: los límites explosivos para polietileno de baja densidad (LDPE) son del 2,7 y el 36% en volumen de etileno. Por esta razón, Beret *et al.* "Purging criteria for LDPE make bins" Chem. Ing. Progr. 73, 44-49, han desarrollado por ello métodos para garantizar el funcionamiento seguro de silos purgados con aire. Para lograr esto, calculan una corriente de aire que es suficientemente grande para mantener el contenido en etileno por debajo del límite explosivo del 2,7% en volumen.

25 Las desventajas de este método son que es necesaria una regulación y monitorización complicadas de la corriente de aire y que en el caso de superar el límite explosivo, deben activarse medidas de seguridad inundando el silo con gas inerte o agua, que en un caso no favorable puede dar lugar al cierre de la planta entera. Además, debido a distribuciones no favorables del material granulado en el silo, siempre hay riesgo de formación local de mezclas monómero/aire que están por encima del límite explosivo.

30 Como alternativa (véase el documento US 4 372 758), puede separarse el monómero del producto polimérico por medio de un gas inerte, por ejemplo nitrógeno, para evitar la formación de una mezcla explosiva. Sin embargo, el nitrógeno es relativamente caro comparado con el aire que está disponible en cantidades ilimitadas, y esto puede observarse, en particular, a altos rendimientos y un alto contenido en monómero residual en el polímero.

35 Es un objeto de la presente invención superar las desventajas mencionadas anteriormente de la técnica anterior y proporcionar un método y un aparato que hace posible que se eliminen los monómeros residuales de manera segura y económica de las partículas de polímero, en particular polímeros granulados.

40 Se ha encontrado que se logra este objeto mediante el método que tiene las características de la reivindicación 1 y el aparato que tiene las características de la reivindicación 13. Las reivindicaciones 2 a 12 y 14 a 18 definen realizaciones preferidas de la presente invención.

45 En el método de eliminar compuestos volátiles oxidables de partículas presentes en un depósito, se introduce de manera continua una corriente de gas en el depósito, la corriente de gas se lleva el compuesto oxidable de las partículas en el depósito y se descarga una corriente de gas cargada con el compuesto oxidable del depósito. En el método de la presente invención, se añade oxígeno a la corriente de gas que se descarga y posteriormente se oxida catalíticamente de manera al menos parcial el compuesto oxidable presente en la corriente de gas descargada por medio del oxígeno y esta corriente de gas oxidada forma al menos parte de la corriente de gas alimentada, de manera que se circula la corriente de gas.

50 Es importante que se añada al oxígeno sólo después de que el depósito y el compuesto oxidable se consuman en parte en la oxidación catalítica. De esta forma, al menos parte del compuesto oxidable se vuelve no nocivo y la corriente de gas devuelta al silo sólo contiene gases inertes o como mucho cantidades no peligrosas de oxígeno. Como resultado, la cantidad del gas que se hace pasar a través del depósito sólo depende de la necesidad de lograr la eliminación deseada de los compuestos oxidables de las partículas en el tiempo recomendado y ya no de la necesidad de adherirse a los límites para el contenido en etileno, mientras que al mismo tiempo se evita la formación de una mezcla explosiva en el depósito.

55 Esto permite, en primer lugar, omitir la protección frente a la explosión para el silo o al menos reducirla siempre que se garantice que la planta se cierra inmediatamente si falla el catalizador de la oxidación o en el caso de otros malos funcionamientos. En particular, en el caso de un mal funcionamiento es posible omitir la inundación del depósito entero con nitrógeno o agua para volverlo inerte, dado que ya está presente en todo momento una atmósfera inerte o al menos no explosiva. En segundo lugar, puede usarse aire como gas de purga barato dado que se elimina el oxígeno presente en él mediante reacción con el compuesto oxidable antes de que entre en el depósito.

ES 2 287 545 T3

El compuesto volátil oxidable puede ser cualquier compuesto orgánico que tiene una presión de vapor suficientemente alta para permitir la eliminación por medio de un gas de purga. Preferiblemente se aplica el método a compuestos que tienen una presión de vapor suficiente incluso a temperatura ambiente, aunque también puede ser posible llevar el depósito o la corriente de gas hasta una temperatura elevada con el fin de garantizar una presión de vapor suficiente, que preferiblemente no debe ser inferior a 10^4 Pa. En principio también puede concebirse la eliminación paralela de diversos compuestos oxidables, siempre que o bien la presión de vapor de los compuestos es del mismo orden de magnitud o bien se lleva a cabo la eliminación en un procedimiento de dos fases en el que el componente más volátil se elimina en primer lugar y los otros componentes se eliminan posteriormente a una temperatura superior. Las temperaturas preferidas en la puesta en práctica del método están en el intervalo de desde temperatura ambiente hasta una temperatura que es significativamente inferior al punto de reblandecimiento de las partículas, ya que de otra manera existe riesgo de que se aglutinen las partículas. El límite inferior para la temperatura está impuesto sólo por la necesidad de que el compuesto oxidable tenga una presión de vapor suficiente. Se da preferencia particular a temperaturas de desde 30 hasta 100°C, en particular desde 40 hasta 80°C, para el método.

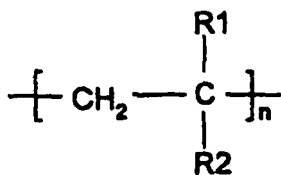
Los compuestos orgánicos preferidos son monómeros residuales y/o disolventes que permanecen en las partículas poliméricas de la preparación de polímeros. Compuestos particularmente importantes de este tipo son olefinas tales como etileno, propileno y 1-buteno, 1-penteno o 1-hexeno los cuales en primer lugar tienen una presión de vapor particularmente alta y por tanto pueden separarse fácilmente de las partículas poliméricas correspondientes y en segundo lugar pueden oxidarse fácilmente para dar dióxido de carbono y agua. De igual manera, se prefiere la eliminación de mezclas de estas olefinas. El procedimiento también es particularmente útil para eliminar sustancias que se requieren para llevar a cabo la reacción de polimerización. Ejemplos son los hidrocarburos alifáticos particularmente preferidos metano, etano, propano, butano, pentano y hexano y también otros disolventes volátiles, componentes auxiliares y similares sin limitarse el método a los mismos. Compuestos fácilmente oxidables adicionales cuya eliminación es particularmente preferida son estireno y otros hidrocarburos aromáticos. Hidrocarburos parcialmente oxidados tales como alcoholes, aldehídos, ácidos carboxílicos y éteres también son posibilidades, siempre que tengan una presión de vapor suficientemente alta. Se prefiere la eliminación de compuestos parcialmente oxidados correspondientes a los hidrocarburos mencionados anteriormente.

Entre las sustancias inorgánicas, el amoníaco es de particular importancia, aunque en este caso tiene que garantizarse la oxidación selectiva para dar nitrógeno o la reducción de los óxidos de nitrógeno formados, por ejemplo por medio de un catalizador de triple vía.

Para los fines de la presente invención, el término "partículas" engloba todos los aglomerados en el estado condensado. Éstas pueden ser, en particular, sólidos que están preferiblemente presentes en la forma de gránulos, polvos, polvos gruesos o grumos, o gotas de líquido o cera tal como se forman, por ejemplo, en torres de pulverización. El método se usa preferiblemente para desgasificar partículas de materiales granulados que tienen un diámetro de desde 1 hasta 10 mm, de manera particularmente preferible desde 2 hasta 6 mm, de manera muy particularmente preferible desde 3 hasta 5 mm, dado que en este caso la caída de presión experimentada por el gas que fluye a través del depósito es baja pero al mismo tiempo existe un área superficial disponible suficiente para la eliminación del compuesto oxidable.

En una realización preferida adicional de la invención, las partículas son partículas poliméricas. Se da preferencia particular a las partículas poliméricas que son gránulos poliméricos. De igual manera se da preferencia particular a la aplicación del método a partículas poliméricas de tipo cera o líquido pulverizado, por ejemplo en una planta de pulverización de cera en la que se requieren grandes cantidades de nitrógeno para pulverizar la cera desde una boquilla y se necesitan grandes cantidades de aire para enfriar las partículas de cera. Durante el enfriamiento de las partículas de cera, el aire se lleva los monómeros residuales de las partículas de cera que tienen que hacerse no nocivas para el entorno. Cuando se emplea el método de la presente invención, se reemplaza el aire en la torre de pulverización por mezclas gaseosas libres de oxígeno o con reducción de oxígeno, evitando así igualmente la formación de mezclas explosivas.

Las partículas poliméricas usadas según la presente invención incluyen, en particular, gránulos de poliolefinas que tienen la estructura



en la que R1 y R2 son cada uno hidrógeno, un radical alifático saturado de cadena lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo cicloalifático. También incluyen materiales granulados que comprenden los copolímeros de poliolefina. Las poliolefinas preferidas son polietileno (PE), polipropileno (PP), poli(1-buteno) (PB), poliisobuteno y poli(4-metil-1-penteno) y también copolímeros de etileno y propileno, (es decir copolímeros al azar y cauchos de poliolefina), terpolímeros de etileno, propileno e hidrocarburos que contienen dos o más dobles enlaces no

ES 2 287 545 T3

conjugados (es decir elastómeros de poliolefina) y combinaciones de PP, caucho y PE, en particular aquellos que se producen *in situ* (combinaciones de reactor C2/C3). Copolímeros posibles adicionales son copolímeros de etileno con acrilatos y metacrilatos.

5 Además, los radicales R1 y/o R2 también pueden contener grupos arilo o arilalquilo. Polímeros de este tipo particularmente útiles son poliestireno y copolímeros de estireno con otros monómeros del tipo mencionado anteriormente. El método también es particularmente útil para poliésteres, poliéteres y otros polímeros que contienen oxígeno, dado que los monómeros usados pueden igualmente oxidarse completamente para dar dióxido de carbono y agua, y también para todos los otros polímeros que, tras su preparación, contienen residuos de monómero y/o disolvente que reúnen los
10 criterios mencionados anteriormente. En el caso de policondensados y polímeros sensibles a hidrólisis, también puede combinarse la eliminación de los monómeros y/o disolventes con el secado de las partículas, tal como se describe, por ejemplo, en el documento DE 44 36 046 A1.

15 Dependiendo del fin para el que van a utilizarse, los polímeros granulados pueden comprender además aditivos, por ejemplo estabilizadores, plastificantes, colorantes, estabilizadores frente a la luz, retardadores de llama, antioxidantes o agentes de nucleación y/o cargas.

20 En el caso de partículas poliméricas, el método de la presente invención puede utilizarse no sólo para eliminar los monómeros y/o disolventes sino también para desodorizar las partículas. Por ejemplo, puede reemplazarse el aire por vapor de manera que se produce la extracción en vapor de las sustancias que imparten olor.

25 Es particularmente ventajoso añadir el oxígeno añadido en una cantidad estequiométrica basándose en la oxidación completa del compuesto oxidable. De esta manera, el compuesto oxidable se convierte en primer lugar de manera virtualmente completa en productos de oxidación incombustibles y también preferiblemente no nocivos tales como CO₂ y agua y se logra una desgasificación virtualmente completa. En segundo lugar, el oxígeno añadido también se consume completamente y se descarta la formación de una mezcla explosiva. También pueden usarse pequeños excesos de oxígeno para lograr la oxidación completa, siempre que se garantice que el oxígeno no se acumula en el circuito con el tiempo y la concentración de oxígeno en el depósito no aumenta por encima del límite explosivo de aproximadamente el 7% en volumen. Se da preferencia a que la proporción de oxígeno en el depósito sea desde el
30 0,1 hasta el 5% en volumen, más preferiblemente desde el 0,5 hasta el 4% en volumen, de manera particularmente preferible desde el 1 hasta el 3% en volumen.

35 El uso de aire como fuente de oxígeno es particularmente económico y sencillo y por tanto se prefiere particularmente. En una variante preferida adicional de la invención, la cantidad de oxígeno añadido puede regularse basándose en el contenido de oxígeno y/o el compuesto oxidable medida en la corriente de salida de gas oxidado, es decir, tras el paso a través del catalizador.

40 Un prerrequisito adicional es que la oxidación catalítica del compuesto oxidable sea posible, es decir que haya disponibles catalizadores adecuados para la oxidación. Los catalizadores de oxidación posibles son, en particular, catalizadores de metales nobles y catalizadores de óxidos metálicos que son adecuados para un amplio intervalo de compuestos orgánicos. Éstos pueden estar presentes, por ejemplo, en forma de catalizadores monolíticos, como lechos de partículas de catalizador o como placas, sin limitarse el método de la presente invención a los mismos. Como catalizadores de metales nobles, en particular para la oxidación de hidrocarburos, se da preferencia a aquellos cuyo componente activo comprende platino, paladio o rodio, o bien en forma pura o bien mixta. Si es posible, los
45 compuestos oxidables deben oxidarse para dar compuestos que no supongan un peligro para el entorno. El sistema de catalizador seleccionado, o el uso de una combinación de diversos catalizadores, tiene que corresponder a las condiciones particulares. Además, la corriente de gas descargada no debe contener veneno de catalizador (por ejemplo compuestos de azufre).

50 En una variante preferida, se introducen las partículas en, y se descargan de manera continua del, depósito, transportándose la corriente de gas a contracorriente con respecto a las partículas.

55 Dado que tanto el depósito como las líneas sólo se vuelven totalmente libres de oxígeno después de que la oxidación catalítica del gas recirculado se haya realizado durante un periodo prolongado si el gas que contiene oxígeno, en particular aire, está presente en el sistema, se prefiere la provisión de una fase de puesta en marcha anterior en la que se purga el circuito con un gas inerte, en particular nitrógeno. La planta de desgasificación tiene entonces un contenido en oxígeno no explosivo desde el principio y se mantiene según la presente invención. En una variante preferida adicional, después de que la planta se ha vuelto inerte, se aumenta el contenido en oxígeno en el depósito de manera continua durante la fase de puesta en marcha hasta el nivel recomendado de preferiblemente desde el 0,1 hasta el 5%
60 en volumen y posteriormente se mantiene constante.

65 Un aspecto adicional de la presente invención es una planta de desgasificación para poner en práctica el método anteriormente descrito. Esto comprende, como componentes significativos, un depósito, una unidad de catalizador, un circuito de gas y una unidad dosificadora de gas.

El depósito que sirve para acomodar las partículas poliméricas está dotado con una entrada de gas y una salida de gas. En el caso más sencillo, el depósito es un silo para el almacenamiento de polímeros granulados. Tales silos generalmente se usan para almacenar temporalmente el polímero granulado recién producido antes de su transporte

ES 2 287 545 T3

adicional o envasado. El uso de silos para desgasificar polímeros granulados se ha conocido *per se* y ha sido habitual durante mucho tiempo. Además, en principio también son posibles para el método de la presente invención otros tipos de depósitos tales como columnas de extracción, tubos de flujo, filtros de malla, vasos con agitación o reactores de lecho fluidizado.

5 En una disposición preferida, la salida de partículas poliméricas y la entrada de gas están ubicadas en un lado del depósito, de manera particularmente preferible en el lado inferior, y la entrada de partículas poliméricas junto con la salida de gas están ubicadas en un lado opuesto del depósito, de manera particularmente preferible en el lado superior. Cuando la planta de desgasificación está en funcionamiento, la corriente de gas fluye por tanto a contracorriente con respecto a las partículas poliméricas, de manera que la corriente de gas recién introducida que está libre de compuesto oxidable entra en contacto con las partículas virtualmente desgasificadas y un contenido residual bajo de compuesto oxidable permanece en las partículas.

15 La unidad de catalizador empleada según la presente invención contiene un catalizador de oxidación para la oxidación del monómero residual llevado desde el depósito mediante la corriente de gas de salida por medio de oxígeno. El catalizador de oxidación comprende preferiblemente un paquete de catalizadores de oxidación o monolíticos de triple vía convencionales para la purificación de los gases de escape de automóviles. En una realización particularmente preferida, la unidad de catalizador se hace funcionar de manera autotérmica. La salida de gas del depósito está conectada a través de la línea de salida de gas a la unidad de catalizador, mientras que la unidad de catalizador está a su vez conectada a través de una línea de retorno a la entrada de gas del depósito, de manera que puede circularse la corriente de gas. La introducción del oxígeno requerido para la oxidación del compuesto oxidable en la corriente de salida del gas se realiza por medio de una unidad dosificadora de aire que está ubicada en la línea de salida del gas.

25 Preferiblemente se proporciona una sonda lambda para medir el contenido en oxígeno en la línea de retorno para medir el contenido en oxígeno de la corriente de gas oxidada. Una unidad reguladora regula la cantidad de oxígeno introducida a través de la unidad dosificadora como una función del contenido en oxígeno medido por medio de la sonda lambda.

30 El método de la presente invención y el aparato se explican más adelante para la eliminación del etileno de polietileno de baja densidad (LDPE) granulado con la ayuda de la figura, sin limitarse la invención a la realización descrita. Debe enfatizarse que el método no se limita ni a polietileno ni a polímeros en general sino que es generalmente adecuado para la eliminación de sustancias combustibles volátiles.

35 La figura muestra un diagrama de flujo de un aparato para eliminar etileno de partículas poliméricas en la forma de un material 2 granulado. Aquí, es irrelevante mediante qué procedimiento de polimerización y mediante qué técnica de granulación se ha obtenido el material granulado. El método es adecuado para todos los procedimientos de polimerización habituales, independientemente de si la polimerización se ha llevado a cabo en fase gaseosa usando un lecho fluidizado, en disolución (a granel) o en una dispersión (suspensión), dado que todos estos procedimientos producen un material granulado que contiene cantidades más o menos grandes de residuos de disolvente o etileno que tienen que eliminarse antes de un tratamiento o envío adicional. De igual manera, el tipo de catalizador de polimerización usado; independientemente de si es un catalizador Ziegler-Natta, de cromo o de metaloceno, o el iniciador en el caso de polimerización por radicales libres tiene poca o ninguna influencia sobre el método.

45 Puede aplicarse el método de la presente invención a material granulado que se ha obtenido mediante granulación en frío o mediante granulación en caliente. La forma de los gránulos también desempeña un papel menor y de igual manera tiene poca influencia sobre la caída de presión en el depósito y en la cinética de desgasificación.

50 El aparato comprende un silo 1 de construcción convencional, tal como se emplea de manera habitual para el almacenamiento de materiales 2 granulados. El material 2 granulado se alimenta en la parte superior del silo 1 a través de una entrada 7 de polímero y abandona el silo 1 en la parte inferior a través de una salida 8 de polímero. El material 2 granulado introducido en el silo normalmente tiene un contenido en etileno de desde el 0,1 hasta el 1% en peso, pero el método en principio no se limita a un contenido en etileno particular debido a la atmósfera inerte en el silo 1, de manera que en principio también es posible desgasificar material granulado que tiene contenidos en etileno superiores o inferiores. Normalmente se introduce y se descarga el material granulado de manera continua a la velocidad a la que se suministra por una planta de polimerización aguas arriba, pero también es posible de igual manera un funcionamiento discontinuo. Se transporta el material 2 granulado desde la planta de producción respectiva a través de la línea 13 hasta el silo 1. Se descarga el material granulado desgasificado desde el silo 1 a través de la línea 14 y se hace pasar, según se desee, a las instalaciones de envasado, envío o almacenamiento.

60 Además, el silo 1 tiene una entrada 3 de gas en el lado inferior y una salida 4 de gas en la parte superior del silo 1 a través de la cual se introduce la corriente de gas en el silo y se descarga desde el silo 1. En funcionamiento, la corriente de gas fluye a través del silo 1 que contiene el material 2 granulado y durante su paso se lleva etileno. La ubicación de la entrada 7 de material granulado y la salida 4 de gas en la parte superior del silo y la salida 8 de material granulado y la entrada 3 de gas en la parte inferior del silo 1 garantizan la desgasificación a contracorriente y por tanto la eliminación sustancial del monómero residual del material 2 granulado.

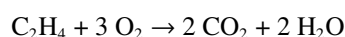
Puede calcularse la concentración máxima de etileno en el equilibrio según la ley de Henry. Dado que la difusión desde el material granulado también desempeña un papel significativo, la concentración de etileno establecida en el

ES 2 287 545 T3

5 silo 1 puede, dependiendo de las condiciones, ser considerablemente inferior a la concentración en equilibrio. Por lo general el diseño de una planta de desgasificación, en particular el tiempo de residencia del material granulado necesario para la eliminación suficiente de etileno y los flujos de gas necesarios, se conoce por los expertos en la técnica. En este contexto, debe hacerse mención particular sobre los estudios en Beret *et al.* "Purging criteria for LDPE make bins" Chem. Ing. Progr. 73, 44-49, y la bibliografía citada en el mismo. Los flujos de gas deben seleccionarse de manera que la caída de presión en el silo no sea superior a 10^4 Pa, preferiblemente inferior a 5×10^3 Pa, para hacer posible un funcionamiento económico. Además, siempre tienen que tenerse en cuenta las condiciones de funcionamiento para el catalizador (véase más adelante). Los tiempos de desgasificación promedio preferidos oscilan desde unas pocas horas hasta varios días.

10 La corriente de gas alimentada de manera continua al silo 1 a través de la línea 10 de retorno de gas consiste esencialmente sólo en nitrógeno y dióxido de carbono y en el caso ideal consiste sólo en gas recirculado que contiene muy poco, si lo contiene, etileno, tal como se explicará con más detalle más adelante. En particular, la corriente de gas en el silo no contiene oxígeno o sólo trazas de oxígeno, de manera que no tiene que proporcionarse protección frente a explosión en el silo 1, y se descarta la formación de una mezcla explosiva con oxígeno en el silo 1 incluso en el acontecimiento de un mal funcionamiento.

15 La corriente de gas enriquecida en etileno descargada desde el silo 1 se transporta por medio de la línea 9 de salida de gas hasta una unidad 5 de catalizador. La unidad 5 de catalizador consiste esencialmente en un catalizador de oxidación para oxidar el etileno presente en el gas de salida para dar dióxido de carbono y agua según la ecuación



25 Los catalizadores habituales para la purificación de gases de escape en automóviles, que consisten esencialmente en un soporte de panal de miel recubierto con un metal noble tal como platino, paladio o rodio, se usan preferiblemente con este fin. Los catalizadores adecuados incluyen tanto catalizadores de oxidación puros, que normalmente tienen platino y paladio como componentes activos, como catalizadores de triple vía basados en platino y rodio. Sin embargo, también es posible usar otros sistemas de catalizadores que se emplean para la purificación de gas de desecho industrial mediante oxidación total (combustión retardada catalítica). La oxidación de etileno y otros monómeros basados en hidrocarburos sobre superficies de metales nobles u óxidos metálicos se conoce generalmente y describe, por ejemplo, en VDI Berichte 1034 (1993) 123-138. El intervalo de funcionamiento de un catalizador de metal noble de este tipo es desde aproximadamente 180 hasta 600°C, con máximos de hasta 950°C. La temperatura de reacción mínima para lograr una conversión virtualmente del 100% depende de la sustancia que va a oxidarse y en el caso del etileno es de 280°C. Para comparar, el propileno sólo requiere 210°C y los hidrocarburos alifáticos tales como pentano requieren una temperatura de hasta 350°C. Pueden tomarse ejemplos adicionales de aplicaciones para el método de la presente invención de VDI Bericht No. 1034 (1993) 130-132.

40 El aumento de temperatura en el catalizador puede calcularse, asumiendo condiciones de temperatura adiabáticas, por medio de la ecuación

$$\Delta T_{ad} = \frac{\Delta H_r}{\rho_G \cdot c_p} c(C_2H_4)$$

45 en la que

$\Delta H_r = 50305$ kJ/kg (entalpía de reacción de la reacción de oxidación),

50 $C_p^G = 1$ kJ/kg K (capacidad calorífica del gas),

$\rho^G = 1,2$ kg/m³ (densidad del gas) y

55 $c(C_2H_4)$ = concentración de etileno en la corriente de gas residual, en kg/m³.

Aquí, puede suponerse que C_p^G y ρ^G , como una aproximación, son independientes de la composición de gas y de la temperatura. Para la oxidación total de concentraciones de etileno bajas, esto da un aumento de temperatura como función de la carga de etileno del gas de aproximadamente $41921 \text{ K} \cdot c(C_2H_4) / (\text{kg/m}^3)$.

60 Dado que no debe superarse la temperatura de trabajo máxima de un catalizador de metal noble de aproximadamente 600°C durante un periodo prolongado, tiene que garantizarse que la proporción de etileno en la corriente de gas no supera significativamente un valor de aproximadamente el 1% en peso sin mediciones adicionales. Para permitir tratar también cargas de etileno mayores, puede disminuirse el aumento de temperatura dotando la unidad 5 de catalizador con un circuito 15 adicional a través del cual puede recircularse si es necesario la corriente de gas oxidada con el fin de reducir la concentración de etileno en la unidad 5 de catalizador. En cualquier caso, debe evitarse el calentamiento del catalizador por encima de 950°C dado que de otra manera existe riesgo de daño irreversible.

ES 2 287 545 T3

Puede lograrse la temperatura de entrada de aproximadamente 280°C necesaria para el funcionamiento del catalizador para oxidar etileno mediante el uso de un precalentador de aire o intercambiador de calor. Esto es apropiado si la carga de la corriente de gas es alta y conduce a un aumento de temperatura adiabático de más de 250°C. Dado que tiene que enfriarse la corriente de gas oxidada hasta temperaturas significativamente inferiores al punto de reblandecimiento del material granulado antes de devolverse al silo, es ventajoso utilizar el calor recuperado durante el enfriamiento para precalentar la corriente de gas alimentada a la unidad 5 de catalizador. Alternativamente, en caso de aumentos de temperaturas adiabáticos de menos de 200°C, la unidad 5 de catalizador también puede hacerse funcionar de manera autotérmica usando la corriente de gas oxidada de salida para calentar la corriente de gas de entrada por medio de un lecho de catalizador con inversión de flujo. Generalmente los expertos en la técnica también conocen el diseño de una unidad 5 de catalizador que funciona de manera autotérmica.

Se dota la línea 9 de descarga de gas con un compresor o fuelle 11 para el transporte de la corriente de gas y una unidad dosificadora de aire regulada automáticamente en forma de una válvula 6 reguladora a través de la cual el aire o alternativamente un portador de oxígeno puede mezclarse en la corriente de gas que contiene etileno. Se seleccionan los flujos en funcionamiento continuo de manera que se añade una cantidad estequiométrica o un ligero exceso de oxígeno, de manera que tiene lugar la oxidación virtualmente completa. En todos los casos debe evitarse un exceso significativo de oxígeno, de manera que la concentración de oxígeno en el silo 1 permanece de manera fiable por debajo del límite de explosión de aproximadamente el 7% en volumen de oxígeno. Cantidades pequeñas de etileno afectan negativamente al equilibrio de desgasificación en la parte inferior del silo, pero no tienen impacto negativo sobre la seguridad de la planta.

Se regula la cantidad de aire añadido midiendo el contenido en oxígeno de la corriente de gas oxidada en la línea 10 de retorno de gas y abriendo la válvula 6 reguladora lo suficiente como para que sólo una cantidad pequeña de oxígeno sin consumir abandone la unidad 5 de catalizador. Puede medirse el contenido en oxígeno usando una sonda λ habitual tal como también se usa en la purificación de gases de escape de los automóviles. Como alternativa o además de esto, puede medirse el contenido del compuesto que va a oxidarse, en este caso etileno, después del paso a través de la unidad 5 de catalizador. Esto puede realizarse usando métodos de medición continuos, en particular métodos de medición espectroscópicos tales como espectroscopia UV/Vis, IR o Raman, que son suficientemente sensibles y funcionan de manera selectiva, sin limitarse a las mismas.

En la fase de puesta en marcha de la planta de desgasificación, se coge una cantidad constante de etileno del silo 1, siempre que el contenido en etileno del material 2 granulado sea constante. El gas que se ha oxidado con ayuda de la unidad 5 de catalizador contiene, aparte de pequeñas cantidades de oxígeno de un pequeño % en volumen, sólo nitrógeno inerte y los productos de oxidación dióxido de carbono y agua, que son igualmente inertes.

La mayor parte del gas oxidado se recircula a través de la línea 10 de retorno del gas al silo 1 y se carga una vez más con etileno en el silo 1. En el caso ideal, el gas alimentado al silo 1 (corriente de alimentación de gas) consiste totalmente en gas recirculado, de manera que no es necesaria la adición adicional de gas inerte. Sin embargo, la adición de aire y por tanto oxígeno para la oxidación de etileno aumenta de manera continua la cantidad o presión del gas de purga, de manera que se elimina el exceso desde el circuito a través de la línea 12 de gas residual. Esto se provoca de la manera más sencilla por medio de una válvula de sobrepresión o una línea sumergida en líquido (no mostrada) para mantener la presión en el circuito a una sobrepresión constante, baja preferiblemente de desde 10^3 hasta 10^5 Pa. Además, la corriente de gas oxidada puede librarse del vapor de agua por medio de un separador 16 de agua que puede, si se desea, combinarse con un enfriador. Como resultado, no se moja con agua de manera innecesaria el material granulado seco o se elimina el agua eficazmente del material granulado humedecido. El método de la presente invención es por tanto adecuado para la eliminación combinada de monómeros residuales y el secado del material granulado. Aunque es posible un separador de agua ubicado aguas arriba del catalizador, no es necesario ya que cualquier vapor de agua acumulado no interfiere con la oxidación catalítica. Para un uso energético eficaz, puede proporcionarse el acoplamiento térmico del gas que entra en el catalizador con el gas de salida.

Cuando se pone en marcha la planta de desgasificación, resulta ventajoso para la planta entera, es decir el silo 1, la unidad 5 de catalizador y las líneas 9, 10, purgar en primer lugar con nitrógeno u otro gas inerte con el fin de eliminar el oxígeno. Se enciende entonces el compresor 11 y se lleva la unidad 5 de catalizador a la temperatura de funcionamiento. Puede comenzar entonces la carga del silo 1 y la desgasificación del material 2 granulado. Se dota preferiblemente el gas descargado del silo con un exceso de oxígeno de manera que está presente una proporción de desde el 0,1 hasta el 5% en volumen de oxígeno en el flujo de gas total a través del depósito 1, es decir después de que se hay producido la oxidación. Se da preferencia particular a fijar un contenido de desde el 0,5 hasta el 4% en volumen, en particular desde el 1 hasta el 3% en volumen, de oxígeno. En el caso de una cantidad de oxígeno de este tipo, la concentración de oxígeno permanece de manera fiable por debajo del límite explosivo de aproximadamente el 7% en volumen y se garantiza la oxidación completa del etileno para dar dióxido de carbono y agua. Dado que se lleva a cabo la adición de un exceso de oxígeno esencialmente por razones cinéticas, también pueden ser suficientes cantidades de oxígeno menores siempre que las velocidades de reacción sobre el catalizador sean suficientemente altas para garantizar que la conversión durante el tiempo de residencia del gas en la unidad 5 de catalizador sean suficientes para el contenido en etileno del gas que circula aguas abajo de la unidad de catalizador [laguna].

Una variante preferida proporciona que la planta, después de haberla hecho inerte, se ponga en marcha inicialmente usando un gran exceso de oxígeno, pero sin embargo inferior al 7% en volumen. Esto conduce inicialmente a una acumulación de oxígeno en la planta durante la fase de puesta en marcha hasta que se ha alcanzado el contenido en

ES 2 287 545 T3

oxígeno deseado. Desde este momento, sólo se añaden cantidades estequiométricas de oxígeno, es decir la cantidad de oxígeno que se consume en la oxidación, de manera que el contenido en oxígeno se mantiene al nivel deseado. La duración de la fase de puesta en marcha depende de las condiciones límite de ingeniería del procedimiento tales como el contenido en etileno del polietileno, las dimensiones del depósito, el flujo a través del depósito, el catalizador, etc., y puede limitarse a unos pocos minutos pero también puede ser de varias horas.

Dado que la corriente de gas oxidada que ha vuelto al silo 1 desde la unidad 5 de catalizador también contiene sólo pequeñas cantidades de oxígeno, no hay riesgo de formar una mezcla explosiva en ninguna fase del funcionamiento. Esto también se aplica en el caso de un mal funcionamiento de la planta, siempre que la corriente de gas se apague inmediatamente cuando se produzca una concentración de oxígeno apreciable aguas abajo de la unidad 5 de catalizador, por ejemplo, debido a un fallo o mal funcionamiento de la unidad 5 de catalizador. Por tanto purgar con un gas inerte relativamente caro sólo se requiere cuando se pone en marcha la planta, mientras que el gas purgado usado se regenera a sí mismo de manera continua durante la operación. La acumulación de dióxido de carbono en el gas purgado tiene lugar a lo largo del tiempo, pero esto no tiene efectos negativos sobre el procedimiento de desgasificación.

La presente invención se ilustra con la ayuda de una realización preferida. Sin embargo, son concebibles otras variantes adicionales. En particular, el método descrito puede aplicarse de la misma manera a la desgasificación del polipropileno, poli(1-buteno) y otros polímeros y copolímeros de α -olefinas.

20 Ejemplos 1 a 3

Los siguientes ejemplos se refieren a una planta para producir polietileno. El procedimiento emplea el procedimiento de lecho fluidizado en fase gaseosa conocido por los expertos en la técnica, tal como se describe, por ejemplo, en los documentos EP 475 603 A, EP 089 691 A o EP 571 826 A, y, tiene una capacidad de producción de aproximadamente 8 toneladas métricas/h. Se proporciona la desgasificación con recirculación de monómero aguas abajo del reactor de polimerización, y esto elimina la principal cantidad de monómero del polímero. La posterior granulación en una extrusora también se lleva a cabo con desgasificación a contracorriente para lograr un descenso adicional en el contenido en monómero del material granulado.

La planta de desgasificación de la presente invención se instala aguas abajo de la planta de polimerización y comprende un silo habitual para acomodar el material granulado que tiene un diámetro de 4 m y una altura de 26 m. La planta de desgasificación del polímero granulado usada se construye tal como se describió anteriormente y contiene un catalizador de oxidación platino/paladio habitual precedido por un precalentador de aire para garantizar que la temperatura del gas que entra en el catalizador es de aproximadamente 300°C. Se llevó a cabo la desgasificación en el silo a 60°C. Testo corresponde a una constante de Henry para el etileno de $3,9 \times 10^4$ Pa-t (PE)/kg(etileno) y una presión de vapor de saturación de $3,9 \times 10^4$ Pa a una carga de etileno de los gránulos de polietileno del 0,1%.

Se midió el contenido en etileno del material granulado antes de introducirlo en el silo y después de la salida del silo por medio de una cromatografía de gases del espacio de cabeza en una muestra. En este método, se conducen los componentes volátiles del polímero mediante calentamiento y se analizan mediante cromatografía. Además, se determinó el contenido en etileno en la línea de retorno después de la oxidación mediante cromatografía gaseosa. El tiempo de residencia medio del material granulado en el silo fue de 20 horas en todos los ejemplos. La caída de presión en el silo fue inferior a 2×10^3 Pa.

Se llevaron a cabo los ejemplos 1 y 2 a una carga de etileno relativamente baja del polietileno granulado, tal como es típico para un polietileno granulado después de desgasificarlo en una extrusora de la planta de granulación. Tal como puede observarse a partir de la tabla a continuación, se lograron contenidos en monómero residual muy bajos de aproximadamente 10 ppm. Se logra la oxidación virtualmente completa del etileno en el catalizador de oxidación.

En el ejemplo 3, no se llevó a cabo desgasificación en la extrusora usada para la granulación, lo que condujo a un aumento en el contenido en etileno en el material granulado hasta por encima del 0,3% en peso. En este caso, se recircularon 1000 kg/h de la corriente de gas oxidada mediante la segunda línea de circulación para diluir el gas que fluía al catalizador para reducir el aumento de temperatura en el catalizador. Aquí también, pudo conseguirse una desgasificación virtualmente completa.

Tal como puede observarse a partir de la tabla a continuación, también es posible la oxidación virtualmente completa del etileno en la unidad de catalizador en este ejemplo. El contenido en etileno residual del material granulado que se ha tratado mediante el método de la presente invención es suficientemente bajo. Puede omitirse la protección frente a la explosión para el silo.

60 Ejemplo comparativo

A modo de comparación, se llevó a cabo la desgasificación de una manera convencional usando aire, empleándose la misma planta de polimerización y el mismo silo que en los ejemplos 1 a 3. Sin embargo, se sopló el aire directamente al silo sin tratamiento previo y se oxidó catalíticamente el etileno captado tras salir del silo. No tuvo lugar la recirculación del gas tras la oxidación del etileno.

ES 2 287 545 T3

Se notifican los valores medidos obtenidos tras el establecimiento del equilibrio de desgasificación en la siguiente tabla para los ejemplos 1 a 3 y el ejemplo comparativo C1.

Ejemplo	Rendimiento de PE [t/h]	Salida del compresor [m ³ /h]	Contenido en etileno de material granulado aguas arriba del silo [ppm]	Contenido en etileno de material granulado aguas abajo del silo [ppm]	Contenido en etileno residual tras la oxidación [ppm]	Contenido en etileno tras la oxidación [% en peso]
C1	8,3	1650	1750	10	-	-
1	8,3	1530	1570	8	17	1,9
2	8,4	1550	1780	10	20	2,0
3	8,3	1550	3220	11	21	2,0

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para eliminar de manera segura uno o más compuestos volátiles oxidables que pueden formar una mezcla explosiva con oxígeno de partículas (2) presentes en un depósito (1), en el que se introduce una corriente de gas en el depósito (1), la corriente de gas se lleva los compuestos oxidables de las partículas (2) y una corriente de gas cargada con los compuestos oxidables se descarga del depósito (1), en el que
- 10 - se añade oxígeno a la corriente de gas que se ha descargado y los compuestos oxidables presentes en la corriente de gas descargada se oxidan catalíticamente de manera al menos parcial por medio del oxígeno y
 - la corriente de gas oxidada forma parte al menos de la corriente de gas introducida en el depósito (1), de manera que se circula la corriente de gas.
- 15 2. Método según la reivindicación 1, en el que las partículas son partículas (2) poliméricas y los compuestos volátiles oxidables son disolventes y/o monómeros residuales que permanecen en las partículas (2) poliméricas después de haberse producido.
- 20 3. Método según la reivindicación 2, en el que las partículas poliméricas son gránulos (2) poliméricos sólidos, en particular gránulos de poliolefina.
4. Método según la reivindicación 2, en el que las partículas son partículas poliméricas de tipo cera o de líquido pulverizado.
- 25 5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se añade oxígeno a los compuestos oxidables en una cantidad esencialmente estequiométrica que corresponde a la requerida para la oxidación completa.
6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el oxígeno se añade en forma de aire.
- 30 7. Método según la reivindicación 6, en el que la cantidad de oxígeno añadido se regula basándose en el contenido de oxígeno y/o el compuesto oxidable medido en la corriente de gas oxidada.
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la oxidación se lleva a cabo con la ayuda de un catalizador cuyo componente activo comprende al menos un metal noble seleccionado del grupo que consiste en platino, paladio y rodio.
- 35 9. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas (2) se introducen de manera continua en el depósito (1) y se descargan de manera continua del depósito (1).
- 40 10. Método según la reivindicación 8, en el que la corriente de gas se transporta a contracorriente con respecto a las partículas (2).
11. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una fase de puesta en marcha previa en la que se purga el circuito con un gas inerte, en particular nitrógeno.
- 45 12. Método según la reivindicación 11, en el que se aumenta de manera continua el contenido en oxígeno en el depósito (1) hasta un nivel de desde el 0,5 hasta el 5% en volumen, en particular desde el 1 hasta el 4% en volumen, durante la fase de puesta en marcha y se mantiene posteriormente constante.
- 50 13. Aparato para poner en práctica el método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende
- un depósito (1) para acomodar las partículas (2) poliméricas que tiene una entrada (3) de gas y una salida (4) de gas,
 - 55 - una unidad (5) de catalizador que contiene un catalizador de oxidación para oxidar el monómero residual por medio de oxígeno,
 - una línea de circulación de gas que comprende una línea (9) de salida de gas que conecta la salida (4) de gas con la unidad (5) de catalizador y una línea (10) de retorno que conecta la unidad (5) de catalizador con la entrada (3) de gas y
 - 60 - una unidad (6) dosificadora de aire conectada a la línea (9) de salida de gas para introducir oxígeno en la línea (9) de salida de gas.
- 65 14. Aparato según la reivindicación 13 que comprende una entrada (6) de partículas poliméricas y una salida (7) de partículas poliméricas, en el que la entrada (6) de partículas poliméricas y la entrada (3) de gas están ubicadas en un lado del depósito (1) y la salida (7) de partículas poliméricas y la salida (4) de gas están ubicadas en un lado

ES 2 287 545 T3

opuesto del depósito (1) de manera que la corriente de gas y las partículas (2) poliméricas pueden transportarse a contracorriente.

5 15. Aparato según la reivindicación 13 o 14, en el que el depósito es un silo (1) para el almacenamiento de polímero (2) granulado.

10 16. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, en el que el catalizador de oxidación comprende un paquete de catalizadores de oxidación o monolíticos de triple vía convencionales para la purificación de gases de escape de automóviles.

10 17. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, en el que la unidad (5) de catalizador puede hacerse funcionar de manera autotérmica.

15 18. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, que comprende además

- una sonda lambda para medir el contenido en oxígeno en la línea (10) de retorno y

20 - una unidad reguladora que regula la cantidad de oxígeno introducida a través de la unidad (6) dosificadora basándose en el contenido en oxígeno medido por medio de la sonda lambda.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig. 1

