



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(1) Número de publicación: 2 319 449

(51) Int. CI.:

C08F 10/00 (2006.01) B01J 19/24 (2006.01) B01J 19/18 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA TRAS OPOSICIÓN

T5

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea:

22.11.2005 E 05804333 (2)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: 25.11.2015 EP 1817350

(54) Título: Proceso de polimerización en fase pastosa

(30) Prioridad:

26.11.2004 GB 0426057

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada: 22.01.2016

(73) Titular/es:

INEOS MANUFACTURING BELGIUM NV (100.0%) SCHELDELAAN 482 2040 ANTWERPEN, BE

(72) Inventor/es:

LEE, STEPHEN KEVIN; MARISSAL, DANIEL y WALWORTH, BRENT R.

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

DESCRIPCIÓN

Proceso de polimerización en fase pastosa

10

15

45

50

55

La presente invención está relacionada con polimerización de olefinas en reactores cíclicos en fase pastosa o de suspensión.

Se conoce bien la polimerización de olefinas en fase pastosa, en donde un monómero olefínico y opcionalmente un comonómero olefínico se polimerizan en presencia de un catalizador en un diluyente en el que el producto polímero sólido se suspende y se transporta.

Esta invención se refiere específicamente a la polimerización en un reactor cíclico en el que la pasta se hace circular en el reactor típicamente por medio de una bomba o un agitador. Los reactores cíclicos completo para líquidos son particularmente bien conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en las Patentes de los Estados Unidos Números 3,152,872, 3,242,150 y 4,613,484.

La polimerización se lleva a cabo típicamente a temperaturas en el intervalo de 50-125°C y a presiones en el intervalo de 1-100 bares. El catalizador usado puede ser cualquier catalizador usado típicamente para la polimerización de olefinas, tales como catalizadores de óxido de cromo, de tipo Ziegler-Natta o de metaloceno. La pasta de producto que comprende polímero y diluyente y, en la mayoría de los casos, catalizador, monómero y comonómero olefínico, puede descargarse intermitentemente o continuamente, opcionalmente usando dispositivos de concentración tales como hidrociclones o ramas de sedimentación para minimizar la cantidad de fluidos extraídos con el polímero.

El reactor cíclico es una construcción tubular continua que comprende al menos dos, por ejemplo cuatro, secciones verticales y al menos dos, por ejemplo cuatro, secciones horizontales. El calor de polimerización se retira típicamente usando intercambio indirecto con un medio de enfriamiento, preferiblemente agua, en camisas que rodean al menos parte del bucle de reacción tubular. El volumen del reactor cíclico puede variar, pero está típicamente en el intervalo de 20 a 120 m³. Los reactores cíclicos de la presente invención son de este tipo genérico.

Las capacidades máximas de las plantas a escala comercial se han incrementado constantemente a lo largo de los 25 años. La creciente experiencia de operación a lo largo de las últimas décadas ha conducido a la puesta en práctica de concentraciones de pasta y monómero crecientemente altas en los bucles de reacción, el incremento en las concentraciones de la pasta se ha alcanzado típicamente con velocidades de circulación incrementadas alcanzadas, por ejemplo, mediante una cabeza de bomba superior de la circulación del reactor o múltiples bombas de circulación, según se ilustra mediante EP 432555 y EP 891990. El requerimiento de velocidad y cabeza 30 incrementadas han conducido a un consumo de energía creciente a medida que se incrementan las concentraciones de la pasta. A pesar de la experiencia de operación incrementada, también se ha necesitado incrementar el volumen de los reactores de polimerización individuales para ajustarse a la capacidad de producción deseada. La construcción y la puesta en servicio de nuevas plantas comerciales es muy costosa y por lo tanto los nuevos diseños buscan alcanzar cualquier aumento a escala en la capacidad requerida mientras que se cambian parámetros que 35 presentan un riesgo mínimo para la puesta en práctica satisfactoria de la nueva unidad. Típicamente, el volumen del bucle reactor se ha incrementado añadiendo ramas y/o longitud a los bucles reactores existentes o incluso conectando dos bucles existentes entre sí mientras se mantiene el diámetro interno del bucle reactor en aproximadamente 24" (600 milímetros) o menos. El incremento en el volumen del bucle de reacción al incrementar la longitud a un diámetro fijo conduce a caídas de presión del bucle absolutas (e incluso específicas) (y por lo tanto a 40 consumo de energía) constantemente crecientes.

Se ha visto que incrementar el diámetro de reactores a escala comercial para incrementar el volumen del reactor da mayor riesgo del aumento a escala que el asociado con incrementar la longitud. El riesgo incrementado se ha asociado con problemas en el mantenimiento de la buena distribución térmica, de composición y de partículas a través de la sección transversal del reactor sin incrementar excesivamente la turbulencia (por ejemplo, velocidad de circulación) y la caída de presión/energía asociadas en el bucle de polimerización. Una distribución transversal inadecuada podría conducir a una formación de incrustaciones incrementada, una transferencia de calor reducida y una productividad y homogeneidad del polímero reducidas.

Además, los reactores se diseñan y construyen típicamente con un diámetro interno constante a lo largo de todo el bucle, excepto, por ejemplo, donde los accesorios, tales como las bombas de circulación, dictan un diámetro diferente (mayor o menor) en una posición específica por una razón particular. Se esperaría que variar el diámetro interno entre, por ejemplo, las secciones verticales y horizontales condujera a problemas de formación de incrustaciones. Se ha encontrado que este no es el caso.

De acuerdo con la presente invención se proporciona un procedimiento que comprende polimerizar un monómero olefínico opcionalmente junto con un comonómero olefínico en presencia de un catalizador de polimerización en un diluyente en un reactor cíclico que comprende al menos 2 secciones horizontales y al menos 2 secciones verticales, para producir una pasta que comprende un polímero olefínico sólido en partículas y el diluyente, en el que el número

de Froude en al menos 20% de la longitud de las secciones verticales del bucle reactor es menor de 85% del número de Froude en al menos 20% de la longitud de las secciones horizontales del bucle, y además en donde las secciones horizontales consisten de no más de 20% de la longitud del reactor

Las ventajas de la invención son que el tiempo de permanencia de una longitud dada de reactor se incrementa mientras se minimiza simultáneamente cualquier incremento en el riesgo de formación de incrustaciones en el reactor. La invención permite el diseño y la operación de reactores cíclicos verticales para pastas con consumo de energía total y específico reducido.

5

10

30

35

40

Esta invención se refiere a un método y un aparato para la polimerización continua de olefinas, preferiblemente alfamonoolefinas, en una zona de reacción cíclica, tabular, alargada y vertical. La olefina o las olefinas se añaden continuamente y se ponen en contacto con un catalizador en un diluyente de hidrocarburo. El monómero o los monómeros se polimerizan para formar una pasta de polímero sólido en partículas suspendido en el medio de polimerización o diluyente. En particular, la invención se refiere a un procedimiento en el que el número de Froude varía alrededor del bucle.

El número de Froude es un parámetro adimensional indicativo del equilibrio entre las tendencias a la suspensión y la sedimentación de las partículas de una pasta. Proporciona una medida relativa del proceso de transferencia de cantidad de movimiento a la pared del tubo desde las partículas en comparación con el fluido. Valores inferiores del número de Froude indican interacciones partículas-pared (con relación a fluido-pared) más fuertes. El número de Froude (Fr) se define como v²/(g(s-1)D) donde v es la velocidad de la pasta, g es la constante gravitacional, s es la gravedad específica del sólido y D es el diámetro del tubo. La gravedad específica del polímero sólido, que es la relación de la densidad del polímero a la densidad del medio de suspensión, se basa en la densidad con recocido del polímero desgasificado después de desvolatilizarse sustancialmente e inmediatamente antes de cualquier extrusión, según se mide usando el método ISO1183A.

El número de Froude en al menos 20% de la longitud de las secciones verticales del bucle reactor es menor de 85% del número de Froude en al menos 20% de la longitud de las secciones horizontales del bucle

El número de Froude promedio en el bucle se mantendrá preferiblemente en o por debajo de 20, por ejemplo en el intervalo de 20 a 1, preferiblemente en el intervalo de 15 a 2, más preferiblemente en el intervalo de 10 a 3.

Típicamente, en el procedimiento de polimerización en forma de pasta de polietileno, la pasta en el reactor comprenderá el polímero en partículas, el diluyente o los diluyentes de hidrocarburo, el (co)monómero o (co)monómeros, el catalizador, terminadores de cadena tales como hidrógeno, y otros aditivos para el reactor. En particular, la lecha comprenderá 20-75, preferiblemente 30-70 por ciento en peso basado en el peso total de la pasta, de polímero en partículas y 80-25, preferiblemente 70-30 por ciento en peso basado en el peso total de la pasta, de fluido de suspensión, donde el medio de suspensión es la suma de todos los componentes fluidos del reactor y comprenderá el diluyente, el monómero olefínico y cualesquiera aditivos; el diluyente puede ser cualquier diluyente inerte o puede ser un diluyente reactivo, en particular un monómero olefínico líquido en el que el diluyente principal es un diluyente inerte. El monómero olefínico comprenderá típicamente 2-20, preferiblemente 4-10 por ciento en peso de la pasta.

La concentración de sólidos en la pasta en el reactor típicamente estará por encima de 20% en volumen, preferiblemente aproximadamente 30% en volumen, por ejemplo 20-40% en volumen, preferiblemente 25-35% en volumen, donde % en volumen es [(volumen total de la pasta – volumen del medio de suspensión)/(volumen total de la pasta)]x100. La concentración de sólidos medida como porcentaje en peso que es equivalente a la medida como porcentaje en volumen variará de acuerdo con el polímero producido, pero, más particularmente, de acuerdo con el diluyente usado. Cuando el polímero producido es polietileno y el diluyente es un alcano, por ejemplo isobutano, se prefiere que la concentración de sólidos esté por encima de 40% en peso, por ejemplo en el intervalo de 40-60, preferiblemente 45%-55% en peso basado en el peso total de la pasta.

Una característica particular de la presente invención es que la puesta en práctica de la polimerización en fase pastosa con números de Froude variables, preferiblemente bajos, permite que el reactor se haga funcionar con una alta carga de sólidos. Una realización preferida de la presente invención es un procedimiento que comprende polimerizar en un reactor cíclico un monómero olefínico, en particular etileno, opcionalmente junto con un comonómero olefínico en presencia de un catalizador de polimerización en un diluyente, particularmente isobutano, para producir una pasta que comprende polímero olefínico sólido en partículas y el diluyente, en el que el número de Froude en al menos 20% de la longitud de las secciones verticales del bucle reactor es menor de 85% del número de Froude en al menos 20% de la longitud de las secciones horizontales del bucle y en donde además la sección horizontal consiste de no más de 20% de la longitud del reactor.

La presente invención se lleva a cabo preferiblemente en reactores de diámetro mayor que los que se usan convencionalmente en la polimerización en forma de pasta. Por ejemplo, se usan preferiblemente reactores que tienen diámetros internos promedio por encima de 500 milímetros, en particular por encima de 600, por ejemplo entre 600 y 750 milímetros. Por lo tanto, una ventaja adicional de esta invención es que puede alcanzarse una alta

concentración de la pasta a velocidades de circulación relativamente bajas y/o diámetros del bucle reactor relativamente altos. Una realización adicional de la presente invención es un procedimiento que comprende polimerizar en un reactor cíclico un monómero olefínico opcionalmente junto con un comonómero olefínico en presencia de un catalizador de polimerización en un diluyente, para producir una pasta que comprende polímero olefínico sólido en partículas y el diluyente, en donde el número de Froude en al menos 20% de la longitud de las secciones verticales del bucle reactor es menor de 85% del número de Froude en al menos 20% de la longitud de las secciones horizontales del bucle y en donde además las secciones horizontales consisten de no más del 20% de la longitud del reactor, y el diámetro interno promedio del reactor está en el intervalo de 600-750 milímetros.

Los diámetros internos promedio de las secciones verticales pueden ser iguales, mayores o menores que, preferiblemente mayores que, el diámetro interno promedio de las secciones horizontales. Típicamente, las secciones horizontales tendrán un diámetro interno promedio en el intervalo de 500-700 milímetros, por ejemplo en el intervalo de 600 a 650 milímetros. Las secciones verticales tendrán típicamente un diámetro interno promedio en el intervalo de 600-900, por ejemplo 650-750 milímetros. El diámetro interno promedio de cada una de las secciones horizontales y cada una de las secciones verticales puede ser igual o diferente. El diámetro interno puede permanecer igual o variar a lo largo de una misma sección horizontal o vertical, preferiblemente permanece igual. El diámetro interno promedio de las secciones verticales puede ser hasta 90%, por ejemplo 5-50, en particular 10-30%, mayor que el diámetro interno promedio de las secciones horizontales.

Se entenderá que vertical y horizontal significan sustancialmente vertical y sustancialmente horizontal, respectivamente, lo que, por ejemplo, no será más de 10 grados, preferiblemente no más de 5 grados, desde la vertical geométrica y la horizontal geométrica, respectivamente.

20

35

40

55

La mezcla de polimerización o pasta (según se define anteriormente) se bombea alrededor del sistema de reacción cíclico sin fin de trayectoria relativamente uniforme con velocidades del fluido suficientes para (i) mantener el polímero en suspensión en la pasta y (ii) para mantener gradientes de concentración de sección transversal aceptables y carga de sólidos.

Se ha encontrado que las secciones verticales de los bucles reactores pueden ponerse en práctica con números de Froude en las secciones verticales del reactor que son significativamente inferiores que el mínimo requerido en las secciones horizontales para mantener puestas en práctica funcionales del reactor. Aunque el proceso de transferencia de cantidad de movimiento a la pared del tubo de las partículas con relación al fluido se reduce significativamente en este caso, se ha encontrado que todavía pueden mantenerse una transferencia de calor y coeficientes de transferencia de calor aceptables sin afectar a la funcionalidad de la planta.

El número de Froude en las secciones verticales se mantiene preferiblemente entre 15% y 85% del número de Froude mínimo usado en las secciones horizontales. El número de Froude en las secciones verticales con circulación ascendente se mantiene preferiblemente entre 30% y 85% del número de Froude mínimo usado en las secciones horizontales. Son posibles números de Froude relativos muy inferiores en las secciones verticales con circulación descendente. El número de Froude en las secciones verticales con circulación descendente se mantiene preferiblemente entre 15% y 70% del número de Froude mínimo usado en las secciones horizontales.

En una realización de la invención, el número de Froude en las secciones horizontales del bucle se mantiene por debajo de 30, preferiblemente menos de 20, lo más preferiblemente menos de 10, y el número de Froude en las secciones verticales se mantiene por debajo de 20, preferiblemente menos de 10, lo más preferiblemente por debajo de 5.

En una realización preferida de la invención, el número de Froude en al menos 20% de la longitud de las secciones verticales del bucle reactor con circulación descendente se mantiene en menos de 85% del número de Froude presente en al menos 20% de la longitud de las secciones verticales del bucle con circulación ascendente.

En una realización alternativa de la invención, al menos 20% de la longitud de las secciones verticales del bucle reactor tiene un área de la sección transversal interna al menos 5% mayor que el área de la sección transversal interna más grande que cubre al menos 20% de la longitud de las secciones horizontales del bucle.

En una realización adicional de la invención, el número de Froude en al menos 20% de la longitud de las secciones verticales del bucle reactor con circulación descendente se mantiene en menos de 85% del número de Froude presente en al menos 20% de la longitud de las secciones verticales del bucle con circulación ascendente.

Preferiblemente, las secciones horizontales consisten en no más de 20% de la longitud del reactor y/o contribuyen a no más de 20% del volumen del reactor.

En una realización particular, la sección de flujo descendente está dimensionada para maximizar el volumen del reactor y la productividad del catalizador; aun cuando el coeficiente de transferencia de calor en este caso pueda no ser tal alto como el esperado normalmente. En este caso, la velocidad de circulación en las secciones verticales de flujo descendente puede ser incluso menor que la velocidad de sedimentación mínima de las partículas del reactor.

En una realización preferida, el número de Froude en las secciones verticales de flujo descendente se mantiene entre 1 y 5, preferiblemente entre 1 y 3. Aunque la longitud total del reactor en este caso puede ser superior que la que sería necesaria de otro modo puramente a partir de consideraciones de transferencia de calor, se ha encontrado que esta metodología de diseño conduce a un nuevo punto de diseño óptimo que equilibra la productividad del catalizador y la potencia de las bombas.

5

10

25

30

35

40

45

50

A medida que el diámetro del reactor para un volumen fijo del reactor se incrementa, el área de transferencia de calor disponible disminuye. Una ventaja adicional de esta invención es que se ha encontrado que pueden tolerarse altas concentraciones de la pasta en reactores de gran diámetro a velocidades de circulación relativamente bajas, a medida que las velocidades de circulación disminuyen, también lo hace el coeficiente de transferencia de calor (siendo iguales todas las otras cosas). Cuando se emplean todas las ventajas de esta invención, es más probable que cualquier diseño de reactor esté limitado por la transferencia de calor a que esté limitado por la productividad del catalizador o el rendimiento espacio-tiempo, esto significa que pueden alcanzarse menos residuos de catalizador que en un reactor equivalente diseñado mediante métodos de la técnica anterior.

Se ha encontrado que los reactores pueden diseñarse y ponerse en práctica con una caída de presión específica tanto por unidad de longitud del reactor como por masa de polímero y una caída de presión total para el bucle menor que la mostrada como requerida con altas cargas de sólidos en la técnica anterior. Esta invención permite caídas de presión totales en el bucle de menos de 1.3 bar, típicamente menos de 1 bar, preferiblemente menos de 0.8 bar, incluso para velocidades de producción de polímero de más de 25, incluso más de 45 toneladas por hora. Es posible emplear una bomba o más de una bomba en el bucle, preferiblemente en una o más secciones horizontales; estas pueden situarse en la misma sección horizontal o en secciones diferentes. La bomba o las bombas pueden ser del mismo diámetro que el diámetro interno de la sección del reactor en la que están situadas la bomba o las bombas. Es preferible emplear una sola bomba y es una característica de la presente invención que los requisitos para el número y la potencia de la bomba o las bombas sean menos onerosos que para procedimientos convencionales.

El tamaño del reactor está típicamente por encima de 20 m³, en particular por encima de 50 m³, por ejemplo 75-150 m³, preferiblemente en el intervalo de 100-125 m³.

La capacidad para operar con bajos números de Froude en las secciones verticales permite que se consideren mayores diámetros del reactor y permite que se construya un volumen del reactor, por ejemplo, de más de 80 m³ con relaciones de longitud a diámetro interno promedio del reactor de menos de 500, preferiblemente menos de 300, por ejemplo menos de 250. La reducción en la relación de longitud a diámetro interno promedio del reactor minimiza los gradientes de composición a lo largo del bucle de reacción y permite que se alcancen velocidades de producción de más de 25 t/h, por ejemplo más de 40 t/h por reactor con solo un único punto de introducción de reactivos a lo largo del bucle de reacción. Alternativamente, es posible tener múltiples entradas en el reactor cíclico para los reaccionantes (por ejemplo, las olefinas), el catalizador u otros aditivos.

En una realización preferida de la invención, el bucle se diseña de modo que el número de Froude en cualquier sección vertical del bucle dentro de 5 diámetros del tubo, preferiblemente 10, lo más preferiblemente 15 diámetros del tubo aguas arriba de una sección horizontal del bucle se mantenga en no menos de 90%, preferiblemente aproximadamente 100%, del número de Froude en esa sección horizontal de tubo. Esto es para asegurar que el fluido haya alcanzado aproximadamente las mismas condiciones que en la sección horizontal antes de entrar en la sección horizontal.

La presión empleada en el bucle es suficiente para mantener el sistema de reacción "lleno de líquido", es decir, el diluyente y los reactivos (es decir, monómeros y terminadores de cadena) sustancialmente en fase líquida, las presiones normalmente usadas están entre 1-100 bares, preferiblemente entre 30 y 50 bares. En la polimerización de etileno, la presión parcial del etileno se elige lo más a menudo de 0.1 a 5 MPa, preferiblemente de 0.2 a 2 MPa, más particularmente de 0.4 a 1.5 MPa. Las temperaturas seleccionadas son tales que sustancialmente todo el polímero producido esencialmente (i) está en forma de partículas sólidas no pegajosas y no aglomerantes y (ii) es insoluble en el diluyente. La temperatura de polimerización depende del diluyente de hidrocarburo elegido y del polímero que se esté produciendo. En la polimerización de etileno, está generalmente por debajo de 130°C, típicamente entre 50 y 125°C, preferiblemente entre 75 y 115°C. Por ejemplo, en la polimerización de etileno en diluyente de isobutano, la presión empleada en el bucle está preferiblemente en el intervalo de 30-50 bara, la presión parcial de etileno está preferiblemente en el intervalo de 0.2-2 MPa y la temperatura de polimerización está en el intervalo de 75-115°C. El rendimiento espacio-tiempo, que es la velocidad de producción de polímero por unidad de volumen del reactor cíclico para el procedimiento de la presente invención, está en el intervalo de 0.1-0,4, preferiblemente 0.2-0.35 t/hora/m³.

El procedimiento de acuerdo con la invención se aplica a la preparación de composiciones que contienen polímeros olefínicos (preferiblemente etilénicos) que pueden comprender uno o un número de homopolímeros olefínicos y/o uno o un número de copolímeros. El procedimiento de acuerdo con la invención es particularmente adecuado para la fabricación de polímeros de etileno y propileno. Los copolímeros de etileno comprenden típicamente una alfa-olefina en una cantidad variable que puede alcanzar 12% en peso, preferiblemente de 0.5 a 6% en peso, por ejemplo aproximadamente 1% en peso.

Los monómeros alfa-monoolefínicos empleados generalmente en tales reacciones son una o más 1-olefinas que tienen hasta 8 átomos de carbono por molécula y ninguna ramificación más cerca del doble enlace que la posición 4. Ejemplos típicos incluyen etileno, propileno, buteno-1, penteno-1 y octeno-1, y mezclas tales como etileno y buteno-1 o etileno y hexeno-1. Buteno-1, penteno-1 y hexeno-1 son comonómeros particularmente preferidos para la copolimerización de etileno.

5

10

Diluyentes típicos empleados en tales polimerizaciones de alfa-monoolefinas incluyen hidrocarburos que tienen de 3 a 12, preferiblemente de 3 a 8, átomos de carbono por molécula, tales como alcanos lineales tales como propano, n-butano, n-hexano y n-heptano, alcanos ramificados tales como isobutano, isopentano; tolueno, isooctano y 2,2-dimetilpropano, o cicloalcanos tales como ciclopentano y ciclohexano o sus mezclas. En el caso de la polimerización de etileno, el diluyente es generalmente inerte con respecto al catalizador, cocatalizador y polímero producido (tal como un hidrocarburo alifático, cicloalifático y aromático líquido), a una temperatura tal que al menos 50% (preferiblemente al menos 70%) del polímero formado sea insoluble en el mismo. El isobutano se prefiere particularmente como el medio de suspensión para la polimerización de etileno

- Las condiciones de funcionamiento también pueden ser tales que los monómeros (por ejemplo, etileno, propileno) actúen como el medio de suspensión o diluyente principal, como es el caso en los denominados procedimientos de polimerización en masa. Se ha encontrado que los límites de concentración de la pasta en porcentaje en volumen pueden aplicarse independientemente del peso molecular del medio de suspensión y ya sea el medio de suspensión inerte o reactivo, líquido o supercrítico. El monómero de propileno se prefiere particularmente como el diluyente para la polimerización de propileno.
- Se conocen en la técnica métodos de regulación del peso molecular y no necesitan describirse con detalle. Cuando se usan catalizadores de tipo Ziegler-Natta, metaloceno y metal de transición tardío tridentado, se usa preferiblemente hidrógeno, dando como resultado una presión de hidrógeno superior en un peso molecular inferior. Cuando se usan catalizadores de tipo cromo, la temperatura de polimerización se usa preferiblemente para regular el peso molecular.
- En plantas comerciales, el polímero en partículas se separa del diluyente de tal modo que el diluyente no se exponga a contaminación a fin de permitir el reciclado del diluyente a la zona de polimerización con purificación mínima, si es que existe. La separación del polímero en partículas producido usando el procedimiento de la presente invención del diluyente puede ser típicamente mediante cualquier método conocido en la técnica, por ejemplo puede implicar bien (i) el uso de ramas de sedimentación verticales discontinuas de modo de que flujo de pasta a través de la abertura de las mismas proporcione una zona en la que las partículas de polímero puedan sedimentarse en alguna extensión desde el diluyente o bien (ii) la extracción continua de producto a través de una sola o múltiples compuertas de extracción, cuya localización puede estar en cualquier parte en el reactor cíclico pero es preferiblemente adyacente al extremo aguas abajo de una sección horizontal del bucle. Cualesquiera compuertas de extracción continua tendrán típicamente un diámetro interno en el intervalo de 2-25, preferiblemente 4-15, especialmente 5-10 cm.

El uso de dispositivos de concentración sobre la pasta de polímero extraída, preferiblemente hidrociclones (únicos o, en el caso de múltiples hidrociclones, en paralelo o serie), potencia adicionalmente la recuperación de diluyente de un modo eficaz energéticamente puesto que se evita una reducción de presión significativa y una vaporización del diluyente recuperado.

- Se ha encontrado que tanto la concentración de la pasta como el número de Froude mínimo aceptable en el bucle 40 reactor pueden optimizarse controlando el tamaño de partícula promedio y/o la distribución de tamaños de partícula del polvo dentro del bucle reactor. El principal determinante del tamaño de partícula promedio del polvo es el tiempo de permanencia en el reactor. La distribución de tamaños de partícula del catalizador puede verse afectada por muchos factores, incluvendo la distribución de tamaños de partícula del catalizador alimentado al reactor, la 45 actividad inicial y promedio del catalizador, la robustez del soporte del catalizador y la susceptibilidad del polvo a fragmentarse bajo las condiciones de reacción. Pueden usarse dispositivos de separación de sólidos (tales como hidrociclones) sobre la pasta extraída del bucle reactor para ayudar adicionalmente al control del tamaño de partícula promedio y la distribución de tamaños de partícula del polvo del reactor. La localización del punto de extracción para los dispositivos de concentración y el diseño y las condiciones de funcionamiento del sistema del 50 dispositivo de concentración, preferiblemente el al menos un bucle de reciclado con hidrociclón, también permiten que se controlen el tamaño de partícula y la distribución de tamaños de partícula dentro del reactor. El tamaño de partícula promedio está preferiblemente entre 100 y 1500 micrones lo más preferiblemente entre 250 y 1000 micrones.
- La pasta de polímero extraída, y preferiblemente concentrada, se despresuriza, y opcionalmente se calienta, antes de la introducción en un recipiente de vaporización instantánea primario. Preferiblemente, la corriente se calienta después de la despresurización.

Típicamente, el diluyente y cualesquiera vapores de monómero recuperados en el recipiente de vaporización instantánea primario se condensan, preferiblemente sin recompresión, y se reutilizan en el procedimiento de

polimerización. Preferiblemente, la presión del recipiente de vaporización instantánea primario se controla para permitir la condensación con un medio de enfriamiento fácilmente obtenible (por ejemplo, agua de enfriamiento) esencialmente de todo el vapor de vaporización instantánea antes de cualquier recompresión, típicamente tal presión en dicho recipiente de vaporización instantánea primario será 4-25, por ejemplo 10-20, preferiblemente 15-17 bares. Los sólidos recuperados del recipiente de vaporización instantánea primario se hacen pasar preferiblemente a un recipiente de vaporización instantánea secundario para retirar materiales volátiles residuales. Alternativamente, la pasta puede hacerse pasar a un recipiente de vaporización instantánea de presión inferior que en el recipiente primario mencionado anteriormente, de modo que se necesite recompresión para condensar el diluyente recuperado. Se prefiere el uso de un recipiente de vaporización instantánea de alta presión. El procedimiento de acuerdo con la invención puede usarse para producir resinas que exhiben un peso específico en el intervalo de 0.890 a 0.930 (baja densidad), de 0.930 a 0.940 (densidad media) o de 0.940 a 0.970 (alta densidad).

El procedimiento de acuerdo con la invención es pertinente para todos los sistemas catalíticos de polimerización de olefinas, particularmente los elegidos de los catalizadores de tipo Ziegler, en particular los derivados de titanio, zirconio o vanadio y de sílice térmicamente activada o catalizadores de óxido de cromo soportados inorgánicos y de catalizadores de tipo metaloceno, siendo el metaloceno un derivado ciclopentadienílico de un metal de transición, en particular de titanio o zirconio.

Ejemplos no limitativos de catalizadores de tipo Ziegler son los compuestos que comprenden un metal de transición elegido de los grupos IIIB, IVB, VB o VIB de la tabla periódica, magnesio y un halógeno obtenido mezclando un compuesto de magnesio con un compuesto del metal de transición y un compuesto halogenado. El halógeno puede formar opcionalmente una parte integral del compuesto de magnesio o del compuesto de metal de transición.

Los catalizadores de tipo metaloceno pueden ser metalocenos activados bien por un alumoxano o bien por un agente ionizante como se describe, por ejemplo, en la Solicitud de Patente EP-500.944-A1 (Mitsui Toatsu Chemicals).

Los catalizadores de tipo Ziegler son los más preferidos. Entre estos, ejemplos particulares incluyen al menos un metal de transición elegido de los grupos IIIB, IVB, VB y VIB, magnesio y al menos un halógeno. Se obtienen buenos resultados con los compuestos que comprenden: de 10 a 30% en peso de metal de transición, preferiblemente de 15 a 20% en peso,

de 20 a 60% en peso de halógeno, prefiriéndose los valores de 30 a 50% en peso,

de 0.5 a 20% en peso de magnesio, habitualmente de 1 a 10% en peso,

de 0.1 a 10% en peso de aluminio, generalmente de 0.5 a 5% en peso,

5

10

15

20

35

40

45

50

el balance consiste generalmente en elementos que surgen de los productos usados para su fabricación, tales como carbono, hidrógeno y oxígeno. El metal de transición y el halógeno son preferiblemente titanio y cloro.

Las polimerizaciones, particularmente las catalizadas con Ziegler, se llevan a cabo típicamente en presencia de un cocatalizador. Es posible usar cualquier cocatalizador conocido en la técnica, especialmente compuestos que comprenden al menos un enlace químico aluminio-carbono, tales como compuestos de organoaluminio opcionalmente halogenados, que pueden comprender oxígeno o un elemento del grupo I de la Tabla Periódica, y aluminoxanos. Ejemplos particulares serían compuestos de organoaluminio, de trialquilaluminios tales como trietilaluminio, trialquenilaluminios tales como triisopropenilaluminio, mono- y di-alcóxidos de aluminio tales como etóxido de dietilaluminio, alquilaluminios mono- y di-halogenados tales como cloruro de dietilaluminio, mono- y dihidruros de alquilaluminio tales como hidruro de dibutilaluminio y compuestos de organoaluminio que comprenden litio tales como LiAl(C2H5)4. Los compuestos de organoaluminio, especialmente los que no están halogenados, son muy adecuados. El trietilaluminio y el triisobutilaluminio son especialmente ventajosos.

Se prefiere que el catalizador basado en cromo comprenda un catalizador de óxido de cromo soportado que tenga un soporte que contiene titanio, por ejemplo un soporte de sílice y titania compuesto. Un catalizador basado en cromo particularmente preferido puede comprender de 0.5 a 5% en peso de cromo, preferiblemente alrededor de 1% en peso de cromo, tal como 0.9% en peso de cromo basado en el peso del catalizador que contiene cromo. El soporte comprende al menos 2% en peso de titanio, preferiblemente alrededor de 2 a 3% en peso de titanio, más preferiblemente alrededor de 2.3% en peso de titanio basado en el peso del catalizador que contiene cromo. El catalizador basado en cromo puede tener una superficie específica de 200 a 700 m²/g, preferiblemente de 400 a 550 m²/g, y una porosidad volumétrica de más de 2 cc/g, preferiblemente de 2 a 3 cc/g.

Los catalizadores de cromo soportados en sílice se someten típicamente a una etapa de activación inicial en aire a una temperatura de activación elevada. La temperatura de activación varía preferiblemente de 500 a 850 grados C, más preferiblemente de 600 a 750 grados C.

El bucle reactor se usa preferiblemente para elaborar polímeros multimodales. Los polímeros multimodales se elaboran en un solo reactor o en múltiples reactores. El bucle reactor puede comprender uno o más reactores cíclicos conectados en serie o en paralelo. El bucle reactor también puede estar precedido de o seguido por un reactor de polimerización que no es un reactor cíclico.

En el caso de reactores en serie, el primer reactor de la serie es alimentado con el catalizador y el cocatalizador, y cada reactor subsiguiente es alimentado con, al menos, etileno y con la pasta que surge del reactor precedente de la serie, comprendiendo esta mezcla el catalizador, el cocatalizador y una mezcla de los polímeros producidos en los reactores precedentes de la serie. Opcionalmente, es posible alimentar el segundo reactor y/o, si es apropiado, al menos uno de los reactores siguientes con catalizador y/o cocatalizador recientes. Sin embargo, es preferible introducir el catalizador y el cocatalizador exclusivamente en el primer reactor.

En el caso en el que la planta comprenda más de dos reactores en serie, el polímero de índice de fusión más alto y el polímero de índice de fusión más bajo pueden producirse en dos reactores adyacentes o no adyacentes de la serie. El hidrógeno se mantiene a (i) una concentración baja (o cero) en el reactor o los reactores que fabrican los componentes de alto peso molecular, por ejemplo porcentajes de hidrógeno que incluyen 0-0.1% en volumen y a (ii) una concentración muy alta en el reactor o los reactores que fabrican los componentes de bajo peso molecular, por ejemplo porcentajes de hidrógeno entre 0.5-2.4% en volumen. Igualmente, los reactores pueden hacerse funcionar para producir esencialmente el mismo índice del fundido del polímero en reactores sucesivos.

15

Sin embargo, la sensibilidad particular a diámetros del reactor (y gradientes transversales de composición, térmico o de partículas asociados) crecientes se ha relacionado con la producción de resinas de polímero en las que se ha sabido que el polímero de resinas de peso molecular bien alto o bien bajo ha conducido a problemas de formación de incrustaciones incrementados, particularmente, cuando se producen polímeros de pesos moleculares menores de 50 kdaltons o mayores de 150 kDa. Particularmente, se ha confirmado que estos problemas se acentúan a bajas concentraciones de sólidos del polímero en el bucle reactor. Sin embargo, cuando se producen polímeros de pesos moleculares menores de 50 kdaltons o mayores de 200 kDa (o un índice del fundido por debajo de 0.1 y por encima de 50) en reactores de diámetro grande, se ha descubierto sorprendentemente que la formación de incrustaciones se disminuye cuando las cargas de sólidos se incrementan hasta por encima de 20% en volumen, particularmente por encima de 30% en volumen.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento que comprende polimerizar un monómero olefínico opcionalmente junto con un comonómero olefínico en presencia de un catalizador de polimerización en un diluyente en un reactor cíclico que comprende al menos 2 secciones horizontales y al menos 2 secciones verticales, para producir una pasta que comprende un polímero olefínico sólido en partículas y el diluyente, en el que el número de Froude en al menos 20% de la longitud de las secciones verticales del bucle reactor es menor de 85% del número de Froude en al menos 20% de la longitud de las secciones horizontales del bucle, y en donde además las secciones horizontales consisten de no más del 20% de la longitud del reactor.

5

15

45

- 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el número de Froude promedio en el reactor cíclico se mantiene a o por debajo de 20.
 - 3. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 2, en donde el número de Froude promedio en el reactor cíclico se mantiene en el intervalo de 10 a 3.
 - 4. Un procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el número de Froude en las secciones verticales del reactor cíclico con circulación ascendente se mantiene entre 30 y 85% del número de Froude mínimo usado en las secciones horizontales.
 - 5. Un procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el número de Froude en las secciones verticales del reactor cíclico con circulación descendente se mantiene entre 15 y 70% del número de Froude mínimo usado en las secciones horizontales.
- 6. Un procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el número de Froude en las secciones horizontales se mantiene por debajo de 30.
 - 7. Un procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el número de Froude en las secciones verticales se mantiene por debajo de 20.
 - 8. Un procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la presión total del bucle cae menos de 1.3 bares.
- 9. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 4 o la reivindicación 5, en donde el tamaño del reactor está por encima de 50 m³.
 - 10. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 4 o la reivindicación 5, en donde el diámetro interno promedio del reactor cíclico está por encima de 300 milímetros.
- 11. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 10, en donde el diámetro interno promedio del reactor cíclico está por encima de 500 milímetros
 - 12. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 11, en donde el diámetro interno promedio del reactor cíclico está en el intervalo de 600 a 750 milímetros.
 - 13. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 4 o la reivindicación 5, en donde la relación de la longitud del reactor al diámetro interno promedio del reactor cíclico es menor de 500, preferiblemente menor de 250.
- 35 14. Un reactor cíclico de una construcción tubular continua que comprende al menos dos secciones horizontales y al menos dos secciones verticales, en donde el área de la sección transversal interna de al menos 20% de las secciones verticales es al menos 5% mayor que el área de la sección transversal interna más grande que cubre al menos 20% de las secciones horizontales, y en donde además el diámetro interno promedio del reactor cíclico está por encima de 500 milímetros.
- 15. Un reactor cíclico como se reivindica en la reivindicación 14, en donde el diámetro interno promedio de las secciones verticales es al menos 5% mayor que el diámetro interno promedio de las secciones horizontales.
 - 16. Un reactor cíclico de una construcción tubular continua que comprende al menos dos secciones horizontales y al menos dos secciones verticales, en donde el diámetro interno promedio de las dos secciones verticales es 5-90% mayor que el diámetro interno promedio de las secciones horizontales, y en donde además el diámetro interno promedio del reactor cíclico está por encima de 500 milímetros.
 - 17. Un reactor cíclico como se reivindica en la reivindicación 16, en donde el diámetro interno promedio de las secciones horizontales está en el intervalo de 500-700 milímetros y el diámetro interno promedio de las secciones verticales está en el intervalo de 600-900 milímetros.