



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 972**

51 Int. Cl.:
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 2/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06010480 .9**
96 Fecha de presentación : **22.05.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1860125**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.11.2007**

54 Título: **Procedimiento para producir poliolefinas con un contenido en impurezas extrabajo.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.06.2011

73 Titular/es: **BOREALIS TECHNOLOGY Oy**
P.O. Box 330
06101 Porvoo, FI

72 Inventor/es: **Karbasi, Amir Kiumars;**
Korhonen, Esa y
Bergstra, Michiel

74 Agente: **Miltényi Null, Peter**

ES 2 361 972 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).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir poliolefinas con un contenido en impurezas extrabajo

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir poliolefinas que tienen un contenido muy bajo en impurezas. Las poliolefinas obtenidas tienen particularmente un bajo contenido en compuestos volátiles de bajo peso molecular, un bajo contenido en ceras de poliolefina de bajo peso molecular y un bajo contenido en residuos derivados del catalizador empleado en la polimerización.

Antecedentes técnicos

10 Generalmente, las poliolefinas contienen impurezas como resultado del procedimiento de polimerización. Las impurezas típicas incluyen residuos del catalizador empleado durante la polimerización, incluyendo el/los cocatalizador(es) y eliminador(es), oligómeros, subproductos y diversos compuestos volátiles de bajo peso molecular. Dependiendo de la aplicación, dichas impurezas pueden tener un efecto negativo incluso si están contenidas en el polímero sólo en bajas concentraciones. Por ejemplo, los polímeros usados para tuberías de agua no deben contener compuestos volátiles de bajo peso molecular puesto que estos compuestos podrían migrar desde el polímero hacia el agua transportada y provocar problemas de sabor y de olor. Además, los polímeros usados para fabricar películas que van a usarse en dispositivos eléctricos, tales como películas de aislamiento en condensadores, no deben contener impurezas metálicas con el fin de evitar una penetración eléctrica a través de la película. Finalmente, los polímeros usados en aplicaciones de automoción, en particular el polipropileno usado para la fabricación de partes interiores de un automóvil, necesitan satisfacer altas normas con respecto a los compuestos volátiles contenidos en el polímero. Altas cantidades de hidrocarburos contenidos en un polímero empleado para preparar dichas partes interiores pueden llevar a problemas de empañamiento, en particular cuando tales hidrocarburos, normalmente hidrocarburos que tienen desde 16 hasta 32 átomos de carbono, se evaporan desde las partes interiores y condensan sobre las ventanas del coche. Al mismo tiempo, se deteriora el aspecto de las partes interiores.

25 Los desarrollos recientes de procedimiento se centran en una economía de procedimiento mejorada, incluyendo una recirculación aumentada de los materiales de partida y etapas de procedimiento sencillas para separar los componentes de hidrocarburos no deseados del polímero.

30 Se ha propuesto recuperar el polímero del reactor mediante el uso de un dispositivo de separación, tal como un hidrociclón. Dicho hidrociclón separa una parte de la fase fluida del polímero obtenido, produciendo de ese modo una suspensión concentrada. La fase fluida separada se recircula de nuevo directamente al reactor de polimerización. Aunque esto es ventajoso en cuanto a la economía de procedimiento, de manera desventajosa cualquier impureza contenida en el fluido también se recircula de nuevo a la zona de polimerización. Esto da como resultado una acumulación de estas impurezas en la mezcla de reacción con el tiempo, y de ese modo aumentará su cantidad contenida en el polímero obtenido. A su vez, se vuelven necesarias etapas de purificación adicionales del polímero, lo que es contraproducente para la economía de procedimiento global.

40 Un método sencillo para eliminar los hidrocarburos indeseados del polímero sólido obtenido es evaporarlos. Esto se logra habitualmente reduciendo la presión de modo que se evapore al menos parte de los hidrocarburos. Adicionalmente, la temperatura puede aumentarse al mismo tiempo para facilitar la evaporación. Sin embargo, cualquier impureza menos volátil finalmente presente en la mezcla de polimerización no puede separarse del polímero sólido en la misma y permanece en el producto.

45 El documento EP-A-1591459 se refiere a un procedimiento para producir polímeros de olefina, en el que la suspensión de polímero de un reactor de bucle se dirige a un hidrociclón, que divide el flujo de suspensión en dos corrientes. El flujo superior, que es rico en líquido, se recircula directamente al reactor de bucle sin purificación. El polímero, contenido en el flujo inferior, se trata adicionalmente para obtener el producto final.

50 El documento EP-A-1118625 se refiere a un procedimiento para producir polímeros de olefina usando dos reactores de polimerización conectados en serie. La mezcla de reacción, que contiene el polímero del primer reactor, se separa en un hidrociclón, y el flujo superior se recircula al primer reactor. El flujo inferior, que contiene el polímero, se hace reaccionar adicionalmente en el segundo reactor, seguido de la separación en un segundo hidrociclón. El flujo superior del segundo hidrociclón se recircula al primer reactor, mientras el producto final se obtiene del flujo inferior.

55 El documento EP-A-1118626 da a conocer un procedimiento para producir polímeros de olefina usando dos reactores conectados en serie. La mezcla de reacción del primer reactor se separa en un primer hidrociclón, y el flujo superior se recircula al primer reactor. El flujo inferior, que contiene el polímero, se hace reaccionar adicionalmente en un segundo reactor. La mezcla de reacción del segundo reactor se separa entonces en un segundo hidrociclón. Se destila el flujo superior y se recircula una

fracción hacia la primera reacción, mientras que una segunda fracción se recircula en el segundo reactor. El producto final se obtiene del flujo inferior.

5

Sin embargo, los procedimientos de la técnica anterior son desventajosos puesto que las impurezas contenidas en el flujo superior se transfieren de nuevo al reactor y se acumulan en la mezcla de reacción y finalmente en el producto obtenido. Además, aunque la destilación del flujo superior completo tiene el resultado de reducir las impurezas a un mínimo, podría obtenerse una economía de procedimiento mejorada si sólo se pasara una fracción adecuada del producto de cabeza a través de las etapas de destilación.

Objetivo de la presente invención

10

En vista de los problemas de los procedimientos de la técnica anterior, el objetivo de la presente invención era proporcionar un procedimiento mejorado para la producción de poliolefinas que tienen un contenido en impurezas extrabajo mientras que se mantiene todavía una buena economía de producción.

Breve descripción de la invención

15

El objetivo anterior se logra mediante un procedimiento para producir poliolefinas, que comprende las etapas de:

- polimerizar al menos un monómero de olefina;
- separar al menos una parte de la mezcla de reacción;
- dividir la mezcla de reacción separada en una fracción pobre en polímero y una fracción rica en polímero;
- en el que al menos parte de la fracción pobre en polímero se somete a una etapa de purificación antes de recircularse de nuevo a la polimerización del al menos un monómero de olefina;
- en el que la polimerización es una polimerización en suspensión y en el que además la fracción pobre en polímero es líquida o está en estado supercrítico.

20

25

El objetivo anterior se logra también mediante un procedimiento para producir poliolefinas, que comprende las etapas de:

- polimerizar al menos un monómero de olefina;
- separar al menos una parte de la mezcla de reacción;
- dividir la mezcla de reacción separada en una fracción pobre en polímero y una fracción rica en polímero;
- dividir la fracción pobre en polímero en una primera y una segunda corriente;
- recircular dicha primera corriente a la polimerización del monómero de olefina;
- purificar dicha segunda corriente;
- recircular al menos una parte de la segunda corriente purificada de nuevo a la polimerización del monómero de olefina;
- en el que la polimerización es una polimerización en suspensión y en el que además la fracción pobre en polímero es líquida o está en estado supercrítico.

30

35

Realizaciones preferidas se exponen en las reivindicaciones dependientes.

40

El objetivo anterior también se logra además mediante un procedimiento para producir poliolefinas, que comprende las etapas de:

- polimerizar al menos un monómero de olefina;
- separar al menos parte de la mezcla de reacción;
- dividir la mezcla de reacción separada en una fracción pobre en polímero y una fracción rica en polímero;
- purificar al menos una parte de dicha fracción pobre en polímero para eliminar impurezas contenidas en dicha fracción;

45

- recircular al menos parte de la fracción pobre en polímero purificada a la polimerización del al menos un monómero de olefina;
- en el que la etapa de polimerizar el al menos un monómero de olefina se lleva a cabo en una mezcla de reacción de al menos el 50% en moles de hidrocarburo que tiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono;
- en el que la polimerización es una polimerización en suspensión y en el que además la fracción pobre en polímero es líquida o está en estado supercrítico.

Las realizaciones preferidas se exponen de nuevo en las reivindicaciones dependientes.

Breve descripción del dibujo

La figura 1 es un esquema de un procedimiento según la presente invención.

Descripción detallada de la invención

Tal como se resumió anteriormente, la presente invención proporciona en particular los procedimientos para producir poliolefinas según las reivindicaciones 1, 2 y 3 tal como se identificó anteriormente y tal como se ilustra adicionalmente a continuación. Las realizaciones tal como se describen en la presente memoria descriptiva se aplican a todos los procedimientos tal como se ilustran en el presente documento. Tal como se define en la reivindicación 1, la presente invención logra en particular las ventajas, que se ilustran en los ejemplos a continuación, sometiendo al menos una parte de la fracción pobre en polímero tal como se obtiene a una etapa de purificación, antes de recircular de nuevo a la zona de polimerización de olefina. A este respecto, la presente invención proporciona en particular los procedimientos según las reivindicaciones 2 y 3, que se comentan en detalle adicionalmente a continuación.

Un procedimiento preferido para producir poliolefinas según la presente invención comprende las etapas de:

- polimerizar al menos un monómero de olefina;
- separar al menos una parte de la mezcla de reacción;
- dividir la mezcla de reacción separada en una fracción pobre en polímero y una fracción rica en polímero;
- dividir la fracción pobre en polímero en una primera y una segunda corriente (5, 6);
- recircular dicha primera corriente a la polimerización del monómero de olefina;
- purificar dicha segunda corriente;
- recircular al menos una parte de la segunda corriente purificada de nuevo a la polimerización del monómero de olefina.

Un procedimiento preferido adicional para producir poliolefinas según la presente invención comprende las etapas de:

- polimerizar al menos un monómero de olefina;
- separar al menos parte de la mezcla de reacción;
- dividir la mezcla de reacción separada en una fracción pobre en polímero y una fracción rica en polímero;
- purificar al menos una parte de dicha fracción pobre en polímero para eliminar impurezas contenidas en dicha fracción;
- recircular al menos parte de la fracción pobre en polímero purificada a la polimerización del al menos un monómero de olefina;
- en el que la etapa de polimerizar el al menos un monómero de olefina se lleva a cabo en una mezcla de reacción que comprende al menos el 50% en moles de hidrocarburo que tiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono.

La polimerización tal como se describe en el presente documento es una polimerización en suspensión, de modo que la mezcla de reacción tal como se describe en el presente documento habitual y preferiblemente es una suspensión.

Tras polimerizar al menos un monómero de olefina en la zona de polimerización, se separa al menos una parte de la mezcla de reacción que comprende la poliolefina. La cantidad separada depende del tamaño de la zona de polimerización y de la reacción de polimerización. Normalmente, en procedimientos continuos, la cantidad de suspensión retirada de la mezcla de reacción se selecciona de modo que la cantidad de polímero contenido en la mezcla de reacción separada sea igual a la cantidad de polímero producido en el reactor. Si, por ejemplo, la velocidad de producción de polímero es de 8 toneladas/hora, puede separarse una cantidad de 8 toneladas de polímero por hora de la mezcla de reacción en un procedimiento continuo. En procedimientos típicos según la presente invención, la mezcla de reacción, en particular en forma de una suspensión, contiene normalmente desde el 10 hasta el 40% en volumen de polímero, y en realizaciones hasta el 50% en peso. Por consiguiente, con zonas de polimerización a escala comercial, es decir reactores, se producen de aproximadamente 1 a 20 toneladas de polímeros por hora de modo que pueden retirarse cantidades correspondientes, es decir separarse. Por consiguiente, zonas de polimerización y reactores más pequeños proporcionan menores velocidades de material retirado. La parte de la mezcla de reacción, que comprende producto de poliolefina, puede retirarse de la zona de polimerización de manera continua o de manera intermitente. En una realización preferida, pueden usarse dispositivos de concentración, tales como soportes de sedimentación, para concentrar la mezcla de reacción, preferiblemente en forma de una suspensión, para retirarse del reactor.

Tal como ya se indicó anteriormente, la mezcla de reacción al retirarse de la zona de polimerización, normalmente una suspensión, comprende desde el 10 hasta el 40% en volumen de polímero. Si se concentra, usando por ejemplo un soporte de sedimentación, la suspensión concentrada puede tener un contenido en polímero de desde el 30 hasta el 55% en volumen. En otra realización preferida, la mezcla de reacción se retira de manera continua de manera tal que la concentración de la mezcla de reacción retirada sea igual que la concentración de la mezcla de reacción contenida dentro de la zona de polimerización.

La parte de la mezcla de reacción separada se divide en una fracción pobre en polímero y una fracción rica en polímero. Una razón típica de fracción pobre en polímero con respecto a fracción rica en polímero es desde aproximadamente 0,01:10, preferiblemente desde 0,01:5, y más preferiblemente desde 0,1:2. La fracción rica en polímero comprende al menos el 70% en peso del polímero de la parte separada de la mezcla de reacción, preferiblemente más del 80% en peso y más preferiblemente más del 90% en peso.

Puede usarse cualquier dispositivo adecuado o una combinación de dispositivos. Se prefieren un hidrociclón y un tamiz, tal como un tamiz autolimpiable o una centrífuga, prefiriéndose hidrociclones y tamices. Si se usa un hidrociclón, la corriente pobre en polímero se retira desde la parte superior del hidrociclón, mientras que la fracción rica en polímero, densa, se retira desde la parte inferior del hidrociclón.

La fracción rica en polímero puede dirigirse entonces hacia otras etapas de procesamiento convencionales, tales como etapas de evaporación instantánea posteriores y/o etapas de secado. El polímero finalmente obtenido puede dirigirse también a una polimerización adicional, por ejemplo una polimerización en fase gaseosa.

La fracción pobre en polímero tal como se describe en el presente documento según la descripción anterior es líquida o está en estado supercrítico, tal como una fracción pobre en polímero líquida obtenida a partir de una mezcla de reacción de una polimerización en suspensión. Según la presente invención, la fracción pobre en polímero tal como se describe en el presente documento contiene normalmente al menos una de las impurezas comentadas anteriormente, tales como oligómeros o residuos de catalizador, es decir, componentes que no pueden eliminarse del polímero mediante operaciones de evaporación instantánea sencillas.

La fracción pobre en polímero comprende impurezas. Según la presente invención, las impurezas son en particular compuestos que se seleccionan de al menos uno de oligómeros de olefina, componentes de metal, y subproductos formados durante la polimerización. Los ejemplos de dichos subproductos incluyen cetonas, aldehídos, compuestos que contienen azufre y alcoholes. Otras impurezas que pueden estar contenidas en la misma son impurezas ya contenidas en el monómero, comonómero o aditivos introducidos en la zona de polimerización. La fracción pobre en polímero comprende además comonómero, monómero sin reaccionar, y, opcionalmente, diluyente.

De manera desventajosa, los subproductos recirculados que comprenden átomos de oxígeno o átomos de azufre, tales como cetonas o aldehídos, pueden reaccionar con el catalizador en la mezcla de reacción, desactivando de ese modo posiblemente el catalizador y reduciendo así la eficacia del procedimiento. Además, el material catalizador es caro y es en sí una fuente de impurezas. Por consiguiente, la concentración de catalizador debe mantenerse tan baja como sea posible. Además, especialmente las impurezas que contienen azufre pueden dar como resultado un problema de olor si se acumulan en la zona de polimerización y en consecuencia en el polímero obtenido.

5 Los oligómeros recirculados se consideran impurezas ya que su presencia en la poliolefina final afecta con frecuencia a las propiedades del polímero. Por tanto, debe evitarse una acumulación de oligómeros en la zona de polimerización y a su vez en el polímero, puesto que de otro modo se haría necesaria una etapa de purificación adicional del polímero. Los oligómeros, en particular, son perjudiciales con respecto a los criterios de las sustancias extraíbles (es decir, componentes que pueden extraerse del polímero usando un agente de extracción adecuado, tal como hexano). Mayores niveles de sustancias extraíbles son, tal como ya se indicó anteriormente, perjudiciales en campos de usos en los que se considera que la evaporación de componentes de bajo peso molecular es perjudicial (por ejemplo, en automóviles) mientras que desventajas adicionales son, por ejemplo, la prevención de obtener una aprobación de la FDA para un polímero dado, necesaria por ejemplo para aplicaciones médicas. Normalmente, la presencia de oligómeros en productos acabados provoca problemas de sabor y olor adicionales y, además, un alto contenido en oligómero puede provocar también una formación de humo excesiva durante la extrusión, una clara desventaja para el procesamiento adicional de los productos poliméricos que comprenden altas cantidades de oligómeros.

15 La separación de dichas impurezas de los componentes que van a recircularse a la zona de polimerización contribuye por tanto al tiempo de vida mejorado del catalizador y a la calidad global del producto de poliolefina.

20 La realización tal como se describió anteriormente, que se caracteriza porque la reacción de polimerización se lleva a cabo en una mezcla de reacción que comprende al menos el 50% en moles de hidrocarburos que tienen desde 1 hasta 4 átomos de carbono requiere que al menos una parte de la fracción pobre en polímero obtenida tras retirar al menos una parte de la mezcla de reacción de la reacción de polimerización se someta a una purificación. En esta realización, se prefiere adicionalmente cuando la polimerización se lleva a cabo en una mezcla de reacción que comprende al menos el 80% en moles de hidrocarburos que tienen desde 1 hasta 4 átomos de carbono. El hidrocarburo que tiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono puede seleccionarse de monómeros, comonómeros y diluyentes.

25 En esta realización, se prevé además que al menos una parte de la fracción pobre en polímero purificada se someta a cualquiera de las etapas de purificación tal como se ilustran en el presente documento, lo que comprende también la posibilidad de someter toda la fracción pobre en polímero a una etapa de purificación. Purificaciones adicionales se comentan adicionalmente a continuación en relación con el método tal como se define en la reivindicación 2. Sin embargo, estas realizaciones se aplican igualmente a la presente realización de la presente invención, es decir la realización caracterizada por usar la mezcla de reacción que comprende al menos el 50% en moles de hidrocarburos que tienen desde 1 hasta 4 átomos de carbono durante la polimerización.

30 Pueden derivarse realizaciones preferidas adicionales de este procedimiento a partir de la siguiente descripción que se centra, sin embargo, en la realización de la presente invención que comprende la división de la fracción pobre en polímero en una primera y una segunda corriente. Dicha realización se describe en más detalle en lo siguiente.

35 Se divide la fracción pobre en polímero en una primera y una segunda corriente. Dicha etapa se lleva a cabo también preferiblemente en un hidrociclón o un tamiz, pero puede usarse cualquier dispositivo o combinación de dispositivos adecuados. Preferiblemente, se divide desde el 10 hasta el 95% en peso de la fracción pobre en polímero en la segunda corriente, más preferiblemente desde el 20 hasta el 80% en peso, e incluso más preferiblemente desde el 30 hasta el 70% en peso. Por motivos económicos, es suficiente cuando se divide desde aproximadamente el 40 hasta el 90% de la fracción pobre en polímero en la segunda corriente, que entonces se somete posteriormente a tratamientos adicionales, tal como se resume adicionalmente a continuación.

40 La primera corriente, que es desde el 5 hasta el 90% en peso de la fracción pobre en polímero, preferiblemente desde el 20 hasta el 80% en peso, más preferiblemente desde el 30 hasta el 70% en peso, se recircula se nuevo a la zona de polimerización sin purificación. La segunda corriente se purifica antes de recircular al menos una parte de la corriente purificada de nuevo a la mezcla de polimerización. Preferiblemente, se recircula desde el 50 hasta el 99% en peso, más preferiblemente desde el 60 hasta el 95% en peso, y más preferiblemente desde el 70 hasta el 90% en peso.

45 Tal como se resumió anteriormente, la segunda corriente se somete a un tratamiento de purificación adecuado, que puede ser una única etapa de purificación o una combinación de etapas de purificación. Ejemplos típicos y adecuados de etapas de purificación son purificaciones en dispositivos de evaporación instantánea, purificaciones mediante destilación y también purificación mediante extracciones y combinación de los mismos. Se prefieren, según la presente invención, principalmente por motivos económicos, etapas de evaporación instantánea y etapas de destilación.

50 Impurezas que pueden eliminarse mediante evaporación instantánea son en particular oligómeros y residuos de catalizador. Normalmente, los compuestos que son más ligeros que los hidrocarburos C₅ salen de la fase de evaporación instantánea como vapor, mientras que los componentes más pesados pueden eliminarse como líquido. Por consiguiente, las etapas de evaporación instantánea

son adecuadas, en particular, para eliminar fracciones sustanciales de impurezas, en particular los componentes más pesados identificados anteriormente.

5 Tal como se resumió anteriormente, una posibilidad adicional de llevarse a cabo una purificación de la segunda corriente es una etapa de destilación. Prácticamente, todas las impurezas pueden eliminarse en una destilación usando una denominada columna de sustancias pesadas. Normalmente, la fracción superior de la columna de sustancias pesadas contiene la corriente de producto que va a recircularse a la polimerización, incluyendo monómeros sin reaccionar y diluyentes, mientras que la corriente inferior contiene los oligómeros, los componentes catalizadores y eventuales productos de hidrólisis de los mismos (es decir productos que tienen normalmente mayor peso molecular que los compuestos iniciales de la mezcla de reacción). La corriente superior de la columna de sustancias pesadas puede someterse a una etapa de destilación adicional usando una columna de sustancias ligeras, dando como resultado una corriente superior rica en componentes ligeros, tales como propano, así como etileno e hidrógeno. Esta etapa de purificación adicional, sin embargo, no tiene un gran efecto sobre las propiedades del polímero.

15 La purificación de la segunda corriente de la fracción pobre en polímero se lleva a cabo preferiblemente realizando al menos una etapa de evaporación instantánea. La fracción así separada, que comprende monómero sin reaccionar y, si se emplea, diluyente, se recircula de nuevo a la mezcla de reacción.

20 Las fracciones adicionales que comprenden compuestos que contienen oxígeno y/o compuestos que contienen azufre o bien se purifican adicionalmente o bien se desechan. La fracción, que comprende oligómeros y residuos de catalizador, o bien se purifica adicionalmente o bien se desecha.

25 También se prefiere que la segunda corriente se purifique realizando al menos una etapa de destilación. La(s) fracción(es) destilada(s) que comprende(n) monómero sin reaccionar y, si se emplea, diluyente, se recircula de nuevo a la mezcla de reacción, mientras que las fracciones que comprenden oligómeros separados y residuos de catalizador se purifican adicionalmente o se desechan.

La etapa de purificación puede comprender más de una etapa de evaporación instantánea y/o más de una etapa de destilación en cualquier orden y combinación adecuados.

30 Debido a la separación de impurezas antes de recircular la corriente de nuevo a la mezcla de polimerización, dichas impurezas no se acumulan en la zona de polimerización y a su vez en el producto polimérico. De manera ventajosa, de este modo se mejoran la actividad del catalizador activo empleado y la calidad del producto.

35 La figura 1 ilustra un procedimiento según la presente invención. Se alimentan componentes, tales como monómero nuevo y catalizador, al reactor, en este caso un reactor de bucle, a través de la alimentación 1. Al menos una parte de la mezcla de reacción puede separarse a través de la línea 2 y dirigirse hacia un hidrociclón para dividir la mezcla de reacción separada en una fracción pobre en polímero y una fracción rica en polímero. La fracción pobre en polímero se dirige a través de una línea 3 hacia un segundo hidrociclón. La fracción rica en polímero se retira de la parte inferior del hidrociclón a través de la línea 4 para retirar el producto, que puede someterse, sin embargo, tal como se describe en el presente documento a etapas de procesamiento adicionales, tales como mezclar con monómero nuevo, polimerización o combinación.

40 La primera corriente retirada de la parte inferior del segundo hidrociclón se recircula a la mezcla de reacción sin purificación adicional a través de la línea 5. La segunda corriente, retirada de la parte superior del hidrociclón a través de la línea 6, se purifica mediante destilación. La(s) fracción(es) que comprende(n) monómero sin reaccionar (y comonómero opcional) y opcionalmente diluyente se recircula(n) de nuevo al reactor a través de la línea 7, mientras que las fracciones que comprenden las impurezas mencionadas anteriormente se retiran a través de la línea 8 y pueden purificarse adicionalmente o desecharse.

45 En una realización preferida del procedimiento de la presente invención, la fracción rica en polímero se mezcla, tras la separación, en una etapa adicional con monómero de olefina nuevo o diluyente nuevo, seguido por dividir la mezcla en una segunda fracción rica en polímero y una fracción rica en monómero. La razón de segunda fracción rica en polímero con respecto a fracción rica en monómero tal como se obtiene en esta realización preferida de la presente invención puede variar a lo largo de un amplio intervalo dependiendo del tipo de reacción de polimerización. Sin embargo, se prevén razones de desde 70:30 hasta 30:70 por la presente invención. Dicha etapa adicional de dividir la fracción rica en polímero puede llevarse a cabo en cualquier dispositivo o combinación de dispositivos adecuados tal como se mencionó anteriormente. Preferiblemente, se usa un hidrociclón o un tamiz. Preferiblemente, la fracción rica en monómero se recircula adicionalmente a la polimerización del monómero de olefina.

55 Según una realización incluso más preferida de la invención, una parte de la mezcla de reacción se retira de la zona de polimerización y se dirige hacia un primer tamiz o hidrociclón.

5 La fracción pobre en polímero retirada del primer tamiz o hidrociclón se dirige a un segundo tamiz o hidrociclón. La primera corriente densa retirada se mezcla preferiblemente con una fracción rica en monómero retirada del tercer tamiz o hidrociclón tal como se explica a continuación y se recircula a la zona de polimerización, pero, por supuesto, puede recircularse por separado. La segunda corriente pobre retirada del segundo tamiz o hidrociclón se dirige a una purificación posterior tal como se describió anteriormente, preferiblemente al menos una etapa de destilación. La corriente purificada se recircula de nuevo a la polimerización, mientras que las impurezas separadas o bien se purifican adicionalmente o bien se desechan.

10 La fracción rica en polímero retirada del primer tamiz o hidrociclón se mezcla con una corriente de diluyente nuevo o monómero líquido nuevo. Esta corriente mixta se dirige entonces a un tercer tamiz o hidrociclón.

15 La fracción pobre en polímero retirada del tercer tamiz o hidrociclón se combina con la primera corriente del segundo tamiz o hidrociclón y se recircula a la zona de polimerización, pero, por supuesto, puede recircularse por separado. La segunda fracción rica en polímero retirada del tercer tamiz o hidrociclón puede dirigirse a etapas de procedimiento convencionales posteriores, tales como etapas de polimerización, evaporación instantánea, secado, desactivación del catalizador y extrusión adicionales.

20 En el procedimiento de la presente invención, la fracción del contenido que va a recircularse a la zona de polimerización determina la fracción de contenido nuevo que va a dirigirse a la zona de polimerización. Más específicamente, (1) la alimentación de líquido total al reactor, (2) el requisito de pureza del polímero, y (3) la economía de producción han de tenerse en cuenta al determinar la fracción de fluido que va a recircularse.

25 Si se usa un tamiz o hidrociclón, la razón de la primera y segunda corriente de la fracción pobre en polímero que va a recircularse puede seleccionarse en vista del balance de la pureza deseada con respecto a la economía de producción. Cuando se usan dos o más tamices o hidrociclones, es necesario considerar la alimentación de líquido total al reactor. Es ventajoso seleccionar la corriente de líquido nueva hacia el segundo tamiz hidrociclón de modo que la fracción rica en monómero del segundo tamiz hidrociclón, y la primera corriente recirculada a la zona de polimerización sin purificación, sea de desde el 50 hasta el 95% en peso, preferiblemente desde el 60 hasta el 90%, y más preferiblemente desde el 70 hasta el 80% de la alimentación de líquido nuevo total a la zona de polimerización de la alimentación de líquido total.

30 Con el procedimiento de la presente invención tal como se describió anteriormente, se obtienen poliolefinas. Generalmente, puede emplearse cualquier procedimiento de polimerización adecuado para obtener poliolefinas. En lo siguiente, se describirá en más detalle la reacción de polimerización de los monómeros de olefina.

35 Puede usarse cualquier monómero de olefina adecuado. Sin embargo se prefieren alfa-olefinas que tienen desde 2 hasta 12 átomos de carbono. Se prefiere más monómeros seleccionados del grupo de etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 4-metil-1-penteno.

40 La polimerización también puede llevarse a cabo en presencia de al menos un comonómero. Los mismos compuestos que pueden usarse como monómeros pueden usarse también como comonómeros. Además, pueden usarse polienos, tales como dienos o trienos, y olefinas cíclicas, tales como estireno o norborneno. La polimerización puede llevarse a cabo en presencia de un comonómero o una mezcla de dos o más comonómeros. El/los comonómero(s) puede(n) usarse para controlar la densidad y/o la cristalinidad del polímero.

45 La polimerización puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador. El catalizador puede ser cualquier catalizador conocido en la técnica que es adecuado para la polimerización de olefinas. Preferiblemente, el catalizador es un catalizador de metal de transición. Se prefiere más el catalizador de metal de transición que es un sólido particulado en el que las partículas tienen un tamaño medio de partícula de desde 1 hasta 1000 μ m.

50 Ejemplos de catalizadores adecuados para la presente invención incluyen catalizadores de metal de transición que contienen un compuesto de magnesio y un compuesto de titanio soportados en un soporte de óxido inorgánico, tal como se da a conocer en, por ejemplo, los documentos EP 688794, WO 91/16361, WO 93/13141, WO 94/14857, WO 99/51646 y WO 01/55230. Sin embargo, el catalizador puede contener también un compuesto de titanio soportado sobre un haluro de magnesio, tal como se da a conocer en los documentos WO 03/000756, WO 03/000757, WO 03/000754, WO 92/19653, WO 93/07182, WO 97/36939 y WO 99/58584. El catalizador puede estar además no soportado, comprendiendo partículas de tricloruro de titanio sólido, conteniendo opcionalmente componentes adicionales tales como tricloruro de aluminio.

55 El catalizador puede ser adicionalmente un catalizador de cromo, que normalmente está soportado sobre sílice. Tales catalizadores se dan a conocer, entre otros, en los documentos WO

99/52951 y WO 97/27225. El catalizador puede ser un catalizador de metalloceno. Con frecuencia dichos catalizadores están soportados, preferiblemente sobre un soporte de óxido inorgánico, tal como se da a conocer en los documentos WO 95/12622, WO 96/32423, WO 98/32776 y WO 00/22011. Tales catalizadores metalloceno soportados pueden contener adicionalmente un activador, tal como un alumoxano, soportado sobre las mismas partículas de catalizador. Sin embargo, el catalizador puede prepararse alternativamente formando el soporte a partir de alumoxano e incorporando el compuesto de metalloceno sobre el alumoxano. En el documento WO 03/051934 se da a conocer un método de este tipo de preparación de componentes de catalizador de metalloceno sólidos.

El componente de catalizador sólido puede comprender además un polímero. Por tanto, una cantidad minoritaria prepolimerizada puede estar contenida en el componente de catalizador sólido, por ejemplo de desde 0,01 hasta 50 g de polímero por g del componente de catalizador sólido. El monómero usado para la prepolimerización puede ser el mismo que se describió anteriormente, o puede ser diferente del mismo.

El activador puede ser cualquier activador adecuado conocido en la técnica. Preferiblemente, el activador se disuelve en el medio de reacción. Los ejemplos de activadores adecuados incluyen compuestos organometálicos, tales como los compuestos de organoaluminio, es decir alquilos de aluminio. Activadores preferidos son trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-isobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio e isoprenilaluminio. Otros compuestos de activador adecuados incluyen metilalumoxano, tri-isobutilalumoxano, hexa-isobutilalumoxano y otros alumoxanos; cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de metilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, dietil-zinc y trietil-boro.

El activador puede combinarse opcionalmente con un donador de electrones. El donador de electrones puede ser cualquier compuesto conocido en la técnica que sea adecuado para controlar la selectividad del catalizador. Los ejemplos de los mismos incluyen éteres, ésteres, cetonas, alcoholes, ácidos carboxílicos, éteres de silicona, imidas, amidas y aminas.

Si se desea, la polimerización puede llevarse a cabo en presencia de componentes adicionales. Por ejemplo, puede usarse al menos un diluyente en el procedimiento de polimerización. Diluyentes adecuados son compuestos que disuelven los reactivos, es decir el monómero, comonómeros opcionales y aditivos opcionales. El diluyente debe ser inerte hacia el catalizador de polimerización de modo que se eviten reacciones secundarias indeseadas con el catalizador. Diluyentes adecuados son hidrocarburos alifáticos. Se prefieren hidrocarburos alifáticos lineales que tienen desde 1 hasta 15 átomos de carbono. Más preferiblemente, el diluyente es un hidrocarburo de bajo punto de ebullición que contiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, tal como propano, butano, isobutano, pentano o hexano. También pueden usarse mezclas de los compuestos mencionados anteriormente. En una realización de la presente invención, el diluyente es un hidrocarburo C₁-C₄ (o una mezcla de los mismos) o el diluyente es una mezcla que comprende al menos más del 50%, preferiblemente más del 80% (en moles) de los hidrocarburos C₁-C₄ mencionados anteriormente.

Puede usarse hidrógeno en la polimerización para controlar el peso molecular del polímero. La cantidad de hidrógeno depende del tipo de catalizador usado, las concentraciones del monómero y los comonómeros, la temperatura de polimerización y el índice de fusión deseado del polímero.

Además, pueden introducirse otros aditivos adecuados, tales como agentes antiestáticos y eliminadores, en la zona de polimerización.

La reacción de polimerización puede llevarse a cabo en cualquier tipo de reactor adecuado. Se prefieren un reactor de tanque agitado continuo y un reactor de bucle, tal como un reactor de bucle vertical o un reactor de bucle horizontal.

La temperatura se elige para que esté en el intervalo de desde 20 hasta 150°C, preferiblemente de desde 50 hasta 110°C, más preferiblemente desde 70 hasta 100°C. La temperatura debe ser suficientemente alta de modo que se logre una velocidad de polimerización deseada, pero no debe fijarse por encima de la temperatura a la que una cantidad significativa del polímero se disuelve en la mezcla de reacción.

La presión dentro de la zona de polimerización puede oscilar de desde 10 hasta 100 bar, preferiblemente desde 30 hasta 80 bar. Si la polimerización se realiza en una suspensión líquida, la presión debe ser suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en estado líquido. Si la polimerización se realiza por encima de la temperatura crítica del fluido de reacción, entonces la presión dentro de la zona de reacción debe superar preferiblemente la presión crítica del fluido de reacción.

La polimerización puede realizarse sin un diluyente en monómero líquido. Si está presente un diluyente, la concentración de monómero puede oscilar desde el 1 hasta el 99% en moles. Para la polimerización de etileno, la concentración es normalmente de desde el 2 hasta el 50% en moles, y preferiblemente desde el 3 hasta el 30%. Para la polimerización de propileno, la reacción se realiza normalmente en propileno líquido y la concentración de propileno es normalmente de desde el 50 hasta el

99,9% en moles, preferiblemente desde el 60 hasta el 99% en moles y en particular desde el 70 hasta el 98% en moles.

Generalmente, la concentración del polímero en la mezcla de reacción es de desde el 30 hasta el 60% en peso de la suspensión, y preferiblemente desde el 35 hasta el 55%.

5

La presente invención se ilustrará ahora mediante ejemplos, pero no se pretende que la invención se limite a los mismos.

Ejemplos

Métodos de determinación

Velocidad del flujo de fusión

10

Se determinó la velocidad del flujo de fusión según la norma ISO 1133. La carga se indica como subíndice. Para polipropileno, la temperatura de medición es de 230°C y para polietileno, la temperatura es de 190°C.

Componentes volátiles

15

Se determinaron los componentes volátiles (también componentes ligeros, compuestos ligeros; que son principalmente hidrocarburos y derivados de hidrocarburo, tales como cetonas, aldehídos y alcoholes, que contienen desde 6 hasta 20 átomos de carbono y especialmente desde 8 hasta 12 átomos de carbono) usando un cromatógrafo de gases y un método de espacio de cabeza. El equipo era un cromatógrafo de gases Perkin Elmer con una columna de 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm cargada con cera DB (polietilenglicol al 100%). Se usó un detector de ionización de llama (FID), con hidrógeno como gas combustible. Se usó helio a 18 psi como gas portador. Tras la inyección de la muestra, se mantuvo la temperatura del horno a 50°C durante 3 minutos, tras los que se aumentó a una velocidad de 12°C/min. hasta que alcanzó 200°C. Entonces se mantuvo el horno a esa temperatura durante 4 minutos, tras los que se completó el análisis.

20

25

Se llevó a cabo la calibración tal como sigue: se prepararon desde 5 hasta 10 disoluciones de referencia, que contenían desde 0,1 hasta 100 g de acetona disuelta en 1 litro de n-butanol. Se inyectaron 4 µl de cada disolución en un frasco de inyección de 20 ml, que se termostató a 120°C durante 60 minutos y se analizó. Así se obtuvo una línea de calibración para el área bajo el pico de acetona frente a la concentración de acetona en n-butanol.

30

El análisis se realizó tal como sigue: Se colocó la muestra de polímero (de 2 gramos) en el frasco de inyección de 20 ml, que se termostató a 120°C durante 5 horas. Entonces se inyectó una muestra de gas desde el frasco de inyección en el CG. Antes del análisis, se realizó un pase simulado, en el que se realizó una inyección desde un frasco vacío. Entonces se calculó la emisión de hidrocarburos E tal como sigue:

$$E = (A-B)/K * 2 * 0,6204$$

35

en la que E es la emisión de hidrocarburos como µg de carbono por gramo de muestra,

A es el área total bajo los picos de la muestra,

B es el área total bajo los picos del pase simulado, y

k es la pendiente de la línea de calibración.

Contenido en ceniza

40

Se midió el contenido en ceniza total del polímero quemando el polímero en un horno a 750°C. Se pesó la muestra de polímero (aproximadamente 20 gramos) en un crisol de platino. Entonces se colocó el crisol que contenía la muestra en el horno y se mantuvo ahí a 750°C durante 15 minutos. Se pesó el crisol y se determinó la cantidad de ceniza en el crisol. El contenido en ceniza se dio como la fracción del material residual a partir de la cantidad de polímero total.

45

Contenido en metal

Se determinó el contenido en aluminio y magnesio a partir de la ceniza. Se disolvió la ceniza obtenida a partir de la combustión tal como anteriormente en 5 ml de ácido nítrico con calentamiento de modo que se disolvió la muestra de ceniza. Entonces se diluyó la disolución con agua destilada hasta 100 ml y se filtró a través de un filtro de 0,45 µm. Se determinó el contenido en metal a partir de la disolución filtrada mediante ICP (*Inductively Coupled Plasma* (plasma acoplado inductivamente)).

50

Ejemplo de referencia 1

Se polimerizó propileno en un reactor de bucle de 150 dm³ en presencia de un sistema de catalizador que comprendía un componente sólido tal como se preparó según el ejemplo 3 del documento EP 591224, un cocatalizador de trietilaluminio y dicitoclopentildimetoxisilano como donador de electrones. Las razones molares de aluminio en el cocatalizador con respecto a titanio en el componente sólido y aluminio en el cocatalizador con respecto a donador de electrones eran de 200 y 10, respectivamente. Se hizo funcionar el reactor a una temperatura de 85°C y una presión de 54 bar g. Además, se introdujo hidrógeno de modo que su concentración en la alimentación de propileno era de 24 moles/kmol de propileno. La alimentación de propileno era de 140 kg/h, y la velocidad de alimentación del catalizador era tal que la velocidad de polimerización era de 40 kg/h. El polímero tenía una velocidad del flujo de fusión MFR₂ medida a 230°C de 130 g/10 min.

Se retiró la suspensión de polímero de manera intermitente del reactor. Se pasó la suspensión de polímero a una etapa de concentración, en la que se usó un tamiz para separar una parte de la fase fluida de la suspensión. El contenido en polímero de la suspensión entrante era del 45% en peso y el de la fracción rica en polímero densa de hasta el 65% en peso. La fracción pobre en polímero contenía < 0,1% de polímero.

La suspensión de polímero recuperada de la etapa de concentración se dirigió a una evaporación instantánea en la que se eliminaron los hidrocarburos del polímero. Se quemaron los hidrocarburos recuperados de las etapas de evaporación instantánea y de concentración.

Se determinó el contenido en compuestos ligeros a partir del polímero. Se halló que era de 130 ppm (partes por millón).

Ejemplo comparativo 1

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 con la excepción de que la etapa de concentración no estuvo presente en el procedimiento. El contenido en los compuestos ligeros determinado a partir del polímero era de 270 ppm.

Tabla 1: Datos de polimerización y polímeros resultantes

Ejemplo	R1	C1
Al/Ti, mol/mol	200	200
Al/Don, mol/mol	10	10
Alimentación de propileno, kg/h	159	159
Contenido en H ₂ , mol/kmol	24	24
Temperatura, °C	80	80
Velocidad de producción, kg/h	28	28
Concentración de sólido, % en peso	25	25
MFR ₂ , g/10 min.	120	120
Componentes ligeros en el polímero, ppm	130	270

Ejemplo de referencia 2

Se polimerizó propileno en un reactor de bucle de 150 dm³ en presencia de un sistema de catalizador que comprendía un componente sólido preparado según el ejemplo 3 del documento EP 591224, cocatalizador de trietilaluminio y dicitoclopentildimetoxisilano como donador de electrones. Las razones molares de aluminio en el cocatalizador con respecto a titanio en el componente sólido y aluminio en el cocatalizador con respecto a donador de electrones eran de 380 y 5, respectivamente. Se hizo funcionar el reactor a una temperatura de 85°C y una presión de 55 bar g. Además, se introdujo hidrógeno de modo que su concentración en la alimentación de propileno era de 27,5 moles/kmol de propileno. La alimentación de propileno era de 135 kg/h, y la velocidad de alimentación del catalizador era tal que la velocidad de polimerización era de 43 kg/h. El polímero tenía una velocidad del flujo de fusión MFR₂ medida a 230°C de 110 g/10 min.

Se retiró la suspensión de polímero de manera intermitente del reactor. Se pasó la suspensión de polímero a una etapa de concentración, en la que se usó un tamiz para separar una parte de la fase fluida de la suspensión. El contenido en polímero de la suspensión entrante era del 46% en peso y el de la fase densa de hasta el 65% en peso. La fase pobre contenía < 0,1% de polímero.

5 Se determinó el contenido en compuestos ligeros a partir del polímero. Se halló que era de 140 ppm.

Ejemplo comparativo 2

10 Se repitió el procedimiento del ejemplo de referencia 2 con la excepción de que la etapa de concentración no estuvo presente en el procedimiento. El contenido en los compuestos ligeros determinado a partir del polímero era de 230 ppm.

Tabla 2: Datos de polimerización y polímeros resultantes

Ejemplo	R2	C2
Al/Ti	384	384
Al/Don	5	5
Alimentación de propileno	135	135
H ₂ /C3 mol/kmol	27,5	27,5
Velocidad de producción	43,1	43,1
Concentración de sólido	46	46
MFR ₂ , g/10 min.	110	110
Componentes ligeros, ppm	140	230

Ejemplo de referencia 3

15 Se polimerizó propileno en un reactor de bucle de 150 dm³ en presencia de un sistema de catalizador que comprendía un componente sólido preparado según el ejemplo 3 del documento EP 591224, cocatalizador de trietilaluminio y dicitlopentildimetoxisilano como donador de electrones. Las razones molares de aluminio en el cocatalizador con respecto a titanio en el componente sólido y aluminio en el cocatalizador con respecto a donador de electrones eran de 420 y 5, respectivamente. Se hizo funcionar el reactor a una temperatura de 85°C y una presión de 55 bar g. Además, se introdujo hidrógeno de modo que su concentración en la alimentación de propileno era de 27 moles/kmol de propileno. La alimentación de propileno era de 135 kg/h, y la velocidad de alimentación del catalizador era tal que la velocidad de polimerización era de 45 kg/h. El polímero tenía una velocidad del flujo de fusión MFR₂ medida a 230°C de 100 g/10 min.

25 Se retiró la suspensión de polímero de manera intermitente del reactor. Se pasó la suspensión de polímero a una primera etapa de concentración, en la que se usó un tamiz para separar una parte de la fase fluida de la suspensión. El contenido en polímero de la suspensión entrante era del 45% en peso y el de la fase densa de hasta el 65% en peso. La fase pobre contenía < 0,1% de polímero. Se mezcló el polímero con un flujo líquido de 3 kg de propano/kg de polímero y se pasó a una segunda etapa de concentración que funcionaba del mismo modo que la primera etapa de concentración.

30 Se determinó el contenido en compuestos ligeros a partir del polímero. Se halló que era de 40 ppm.

Ejemplo comparativo 3

35 Se repitió el procedimiento del ejemplo de referencia 3 con la excepción de que las dos etapas de concentración no estuvieron presentes en el procedimiento. El contenido en los compuestos ligeros determinado a partir del polímero era de 260 ppm.

Tabla 3: Datos de polimerización y polímeros resultantes

Ejemplo	R3	C3
Al/Ti	414	414
Al/Don	5	5
Alimentación de propileno	136	136
H ₂ -/C3 mol/kmol	27,5	27,5
Velocidad de producción	43,4	43,4
Concentración de sólido	46	46
MFR ₂ , g/10 min.	117	117
kg de propano/kg de polímero	3,6	-
Componentes ligeros, ppm	40	260

Ejemplo de referencia 4

5 Se polimerizó propileno en un reactor de bucle de 150 dm³ en presencia de un sistema de catalizador que comprendía un componente sólido preparado según el ejemplo 8 del documento EP 1403292, cocatalizador de trietilaluminio y dicitlopentildimetoxisilano como donador de electrones. Las razones molares de aluminio en el cocatalizador con respecto a titanio en el componente sólido y aluminio en el cocatalizador con respecto a donador de electrones eran de 100 y 5, respectivamente. Se hizo funcionar el reactor a una temperatura de 85°C y una presión de 55 bar g. Además, se introdujo hidrógeno de modo que su concentración en la alimentación de propileno era de 20 moles/kmol de propileno. La alimentación de propileno era de 136 kg/h, y la velocidad de alimentación del catalizador era tal que la velocidad de polimerización era de aproximadamente 43,6 kg/h. El polímero tenía una velocidad del flujo de fusión MFR₂ medida a 230°C de 110 g/10 min.

10 Se retiró la suspensión de polímero de manera intermitente del reactor. Se pasó la suspensión de polímero a una primera etapa de concentración, en la que se usó un tamiz para separar una parte de la fase fluida de la suspensión. El contenido en polímero de la suspensión entrante era del 45% en peso y el de la fase densa de hasta el 65% en peso. La fase pobre contenía < 0,1% de polímero. Se mezcló el polímero con un flujo líquido de 2 kg de propano/kg de polímero y se pasó a una segunda etapa de concentración que funcionaba del mismo modo que la primera etapa de concentración.

15 Se determinó el contenido en compuestos ligeros a partir del polímero. Se halló que era de 20 ppm.

Ejemplo comparativo 4

20 Se repitió el procedimiento del ejemplo de referencia 4 con la excepción de que las dos etapas de concentración no estuvieron presentes en el procedimiento. El contenido en los compuestos ligeros determinado a partir del polímero era de 170 ppm.

Tabla 4: Datos de polimerización y polímeros resultantes

Ejemplo	R4	C4
Al/Ti	100	100
Al/Don	5	5
Alimentación de propileno	136	136
H ₂ -/C3 mol/kmol	20	20
Velocidad de producción	43,6	43,6
Concentración de sólido	45	45

MFR ₂ , g/10 min.	110	110
kg de propano/kg de polímero	2	-
Componentes ligeros, ppm	20	170
Al en el polímero, ppm	21	169
Mg en el polímero, ppm	6,8	7,6
Ti en el polímero, ppm	1,9	2,4
Ceniza total, ppm	82	454

Ejemplo de referencia 5

Se polimerizó propileno en un reactor de bucle de 150 dm³ en presencia de un sistema de catalizador que comprendía un componente sólido preparado según el ejemplo 8 del documento EP1403292, cocatalizador de trietilaluminio y dicitlopentildimetoxisilano como donador de electrones. Las razones molares de aluminio en el cocatalizador con respecto a titanio en el componente sólido y aluminio en el cocatalizador con respecto a donador de electrones eran de 90 y 5, respectivamente. Se hizo funcionar el reactor a una temperatura de 85°C y una presión de 55 bar g. Además, se introdujo hidrógeno de modo que su concentración en la alimentación de propileno era de 20 moles/kmol de propileno. La alimentación de propileno era de 135 kg/h, y la velocidad de alimentación del catalizador era tal que la velocidad de polimerización era de 45 kg/h. El polímero tenía una velocidad del flujo de fusión MFR₂ medida a 230°C de 110 g/10 min.

Se retiró la suspensión de polímero de manera intermitente del reactor. Se pasó la suspensión de polímero a una primera etapa de concentración, en la que se usó un tamiz para separar una parte de la fase fluida de la suspensión. El contenido en polímero de la suspensión entrante era del 45% en peso y el de la fase densa de hasta el 65% en peso. La fase pobre contenía < 0,1% de polímero. Se mezcló el polímero con un flujo líquido de 0,5 kg de propano/kg de polímero y se pasó a una segunda etapa de concentración que funcionaba del mismo modo que la primera etapa de concentración.

Se determinó el contenido en compuestos ligeros a partir del polímero. Se halló que era de 50 ppm.

Ejemplo comparativo 5

Se repitió el procedimiento del ejemplo de referencia 5 con la excepción de que las dos etapas de concentración no estuvieron presentes en el procedimiento. El contenido en los compuestos ligeros determinado a partir del polímero era de 190 ppm.

Tabla 5: Datos de polimerización y polímeros resultantes

Ejemplo	R5	C5
Al/Ti	90	90
Al/Don	5	5
Alimentación de propileno	132	132
H ₂ -/C3 mol/kmol	20	20
Alimentación de C2	-	-
Velocidad de producción	51,6	51,6
Concentración de sólido	48	48
MFR ₂ , g/10 min.	104	104
kg de propano/kg de polímero	0,5	-
Componentes ligeros, ppm	50	190

Ejemplo de referencia 6

Se polimerizó propileno en un reactor de bucle de 150 dm³ en presencia de un sistema de catalizador que comprendía un componente sólido preparado según el ejemplo 8 del documento EP1403292, cocatalizador de trietilaluminio y dicitlopentildimetoxisilano como donador de electrones. Las razones molares de aluminio en el cocatalizador con respecto a titanio en el componente sólido y aluminio en el cocatalizador con respecto a donador de electrones eran de 90 y 50, respectivamente. Se hizo funcionar el reactor a una temperatura de 85°C y una presión de 55 bar g. Además, se introdujo hidrógeno de modo que su concentración en la alimentación de propileno era de 14 moles/kmol de propileno. La alimentación de propileno era de 135 kg/h, y la velocidad de alimentación del catalizador era tal que la velocidad de polimerización era de 45 kg/h. El polímero tenía una velocidad del flujo de fusión MFR₂ medida a 230°C de 130 g/10 min.

Se retiró la suspensión de polímero de manera intermitente del reactor. Se pasó la suspensión de polímero a una primera etapa de concentración, en la que se usó un tamiz para separar una parte de la fase fluida de la suspensión. El contenido en polímero de la suspensión entrante era del 45% en peso y el de la fase densa de hasta el 65% en peso. La fase pobre contenía < 0,1% de polímero.

Se mezcló el polímero con un flujo líquido de 5 kg de propano/kg de polímero y se pasó a una segunda etapa de concentración que funcionaba del mismo modo que la primera etapa de concentración.

Se determinó el contenido en compuestos ligeros a partir del polímero. Se halló que era de 30 ppm.

Ejemplo comparativo 6

Se repitió el procedimiento del ejemplo de referencia 6 con la excepción de que las dos etapas de concentración no estuvieron presentes en el procedimiento. El contenido en los compuestos ligeros determinado a partir del polímero era de 290 ppm.

Tabla 6: Datos de polimerización y polímeros resultantes

Ejemplo	R6	C6
Al/Ti	90	90
Al/Don	51	51
Alimentación de propileno	112	112
H ₂ -/C3 mol/kmol	14	14
Alimentación de C2	-	-
Velocidad de producción	10	10
Concentración de sólido	9	9
MFR ₂ , g/10 min.	135	135
kg de propano/kg de polímero	5	-
Componentes ligeros, ppm	30	290

Ejemplo de referencia 7

Se polimerizó propileno en monómero líquido en un reactor discontinuo de 5 dm³ durante 30 minutos en presencia de un sistema de catalizador que comprendía un componente sólido preparado según el ejemplo 3 del documento EP 591224, cocatalizador de trietilaluminio y dicitlopentildimetoxisilano como donador de electrones. Las razones molares de aluminio en el cocatalizador con respecto a titanio en el componente sólido y aluminio en el cocatalizador con respecto a donador de electrones eran de 250 y 10, respectivamente. Se hizo funcionar el reactor a una temperatura de 80°C. Además, se introdujo 1 mol de hidrógeno.

Se retiró propileno líquido del reactor. El contenido en polímero en la suspensión era del 35% en peso, tras la eliminación del propileno líquido el contenido en polímero en la suspensión era del 60% en peso. Se sometió a evaporación instantánea el polímero restante.

5

Se introdujo la fase densa de la etapa de concentración en un reactor de fase gaseosa, que se hizo funcionar a una temperatura de 85°C y presión de 20 bar. Se introdujeron propileno adicional, 350 mmoles de hidrógeno y cocatalizador de trietilaluminio en el reactor de fase gaseosa. La razón molar de aluminio en el cocatalizador adicional con respecto a titanio en el componente sólido era de 125. Se continuó la polimerización durante 60 min. El índice de fusión MFR₂ de la mezcla de polímero era de 50 g/10 min.

Se determinó el contenido en compuestos ligeros a partir del polímero tras el reactor de fase gaseosa. Se halló que era de 150 ppm.

Ejemplo comparativo 7

10

Se repitió el procedimiento del ejemplo de referencia 7, excepto que no se eliminó propileno líquido entre la polimerización de fase de masa y la polimerización de fase de suspensión, se sometió a evaporación instantánea todo el propileno líquido y no se añadió ningún cocatalizador adicional. El contenido en los compuestos ligeros determinado a partir del polímero tras el reactor de fase gaseosa era de 230 ppm.

15

Tabla 7: Datos de polimerización y polímeros resultantes

Ejemplo	R7	C7
Al/Ti en masa	250	250
Al/Don en masa	10	10
Alimentación de propileno en masa, kg	1,4	1,4
H ₂ en masa, mmol	1000	1000
T en masa	80	80
C3 líquido eliminado	65%	-
Al/Ti en gas	125	-
H ₂ en gas, mmol	350	350
T en gas	85	85
División	65/35	60/40
MFR ₂ , g/10 min.	52	56
Componentes ligeros tras la fase gaseosa, ppm	150	230

División: División de la producción, fase en suspensión/fase gaseosa

Ejemplo de referencia 8

20

Se polimerizó etileno en un reactor de bucle de suspensión de 450 dm³ en presencia de un sistema de catalizador que comprendía un componente sólido que era un catalizador Ziegler-Natta de alta actividad soportado que tenía como componente esencial Ti, Cl y Mg y que se vende por Engelhard con el nombre comercial de Lynx 200 y cocatalizador de trietilaluminio. La razón molar de aluminio en el cocatalizador con respecto a titanio en el componente sólido era de 120. Se hizo funcionar el reactor en suspensión de propano a una temperatura de 95°C y una presión de 58 bar g. Además, se introdujo hidrógeno de modo que su concentración en la alimentación de etileno era de 450 moles/kmol. La concentración de etileno en el reactor de bucle era del 4% en moles. Las alimentaciones de etileno y propano eran de 40 kg/h y 70 kg/h, respectivamente. La velocidad de alimentación del catalizador era tal que la velocidad de polimerización era de 38 kg/h. El polímero tenía una velocidad del flujo de fusión MFR₂ medida a 190°C de 400 g/10 min.

25

30

Se retiró la suspensión de polímero de manera intermitente del reactor. Se pasó la suspensión de polímero a una primera etapa de concentración, en la que se usó un tamiz para separar una parte de la fase fluida de la suspensión. El contenido en polímero de la suspensión entrante era del 45% en peso y el de la fase densa de hasta el 65% en peso. La fase pobre contenía < 0,1% de polímero. Se mezcló el polímero con un flujo líquido de 6 kg de propano/kg de polímero y se pasó a una segunda etapa de

concentración que funcionaba del mismo modo que la primera etapa de concentración. Se quemó el diluyente recuperado de las etapas de concentración.

Se determinó el contenido en fracción C8 - C12 de compuestos ligeros a partir del polímero. Se halló que era de 60 ppm (partes por millón).

5

Ejemplo comparativo 8

Se repitió el procedimiento del ejemplo de referencia 8 con la excepción de que las dos etapas de concentración no estuvieron presentes en el procedimiento. El contenido en fracción C8-C12 de compuestos ligeros determinado a partir del polímero era de 160 ppm.

Tabla 8: Datos de polimerización y polímeros resultantes

Ejemplo	R8	C8
Al/Ti	130	130
Alimentación de propano, kg/h	68	68
Razón H ₂ -/C ₂ , mol/kmol	460	460
Alimentación de C ₂ , kg/h	24	24
Velocidad de producción, kg/h	22	22
MFR ₂ , g/10 min.	360	360
Contenido en C ₂ en la mezcla de reacción, % en moles	4,2	4,2
kg de propano/kg de polímero	6	-
Componentes ligeros C8-C12 tras el bucle, ppm	60	160

10

Ejemplo 1

Se polimerizó etileno en un reactor de bucle, que funcionaba a 95°C de temperatura y 60 bar de presión de modo que se alimentaron al reactor 10,9 toneladas por hora de etileno, 15 toneladas por hora de propano diluyente, catalizador de polimerización e hidrógeno. La velocidad de producción de polímero era de 10 toneladas por hora. Además, se formaban aproximadamente 2 kg por hora de oligómeros de bajo peso molecular. El flujo de suspensión que salía del reactor contenía por tanto 898 kg/h de etileno, 10000 kg/h de polímero, 15000 kg/h de propano y 2 kg/h de oligómeros. Se dirigió esta corriente de suspensión a un hidrociclón. El resultado se muestra en la tabla 11.

15

El flujo de la parte inferior retirado del hidrociclón se dirigió a la recuperación de polímero. El flujo de la parte superior retirado del hidrociclón se dirigió a etapas de purificación para eliminar los oligómeros del diluyente. Estas etapas de purificación consistían en dos columnas de destilación, una columna más pesada para eliminar componentes más pesados que los hidrocarburos C₄, y una columna más ligera para eliminar componentes ligeros tales como hidrógeno.

20

Puede observarse que el contenido en oligómeros del polímero se ha reducido desde 200 ppm hasta 72 ppm mediante la instalación de un hidrociclón tras el reactor de suspensión. Entretanto, se dirige una corriente total de 10515 kg/h a las etapas de purificación de diluyente.

25

Tabla 9: Polimerización en suspensión con un hidrociclón

	Bucle	Bucle	Primer hidrociclón		35,9%
kg/h	entrada	salida	entrada	salida de la parte superior	salida de la parte inferior
c2	10900	898	898	898	0
c3	15000	15000	15000	9615	5385
BPM	0,00	2,00	2,00	1,28	0,72

Polímero		10000	10000	0	10000
Total	25900	25900	25900	10515	15385
Polímero, % en peso		40%	39%		65%
BPM, % en peso		0,02%			0,007%
BPM en C3		0,01%	0,01%		0,01%
BPM en PO, ppm		200		0,01%	72

Ejemplo 2

5

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que la suspensión retirada de la parte inferior del hidrociclón se mezcló con 14250 kg/h de propano nuevo y se dirigió hacia un segundo hidrociclón. La corriente recogida de la parte superior del primer hidrociclón se dirigió a la purificación con diluyente, mientras que la corriente retirada de la parte superior del segundo hidrociclón se devolvió directamente al reactor de polimerización en suspensión. Se hicieron funcionar los hidrociclones tal como se muestra en la tabla 12.

10

Puede observarse que aunque la corriente de diluyente total que se dirigió a la purificación con diluyente era la misma que en el ejemplo 1, es decir 10515 kg/h, la cantidad de oligómeros presentes en el producto polimérico final se redujo desde 72 ppm hasta 27 ppm.

Tabla 10: Polimerización en suspensión con dos hidrociclones

	Bucle	Bucle	Primer dispositivo		48,5%	Segundo dispositivo		13,3%
kg/h	Entr.	Sal.	Entr.	Sal. de la parte superior	Sal. de la parte inferior	Entr.	Sal. de la parte superior	Sal. de la parte inferior
c2	10900	898	898	898	0	0	0	0
c3	15000	15000	15000	9615	5385	19635	14250	5385
BPM	0,70	2,70	2,70	1,73	0,97	0,97	0,70	0,27
Polímero		10000	10000	0	10000	10000	0	10000
Total	25901	25901	25901	10515	15386	29636	14251	15385
Polímero, % en peso		40%	39%		65%	33,7%		65%
BPM % en peso		0,02%			0,010%			0,003%
BPM en C3		0,02%	0,02%	0,02%	0,02%	0,00%		0,00%
BPM en PO, ppm		200			97			27

15

De manera ventajosa, el producto de poliolefina obtenido con el procedimiento de la presente invención contiene una cantidad inferior de impurezas, tales como compuestos que producen olor y oligómeros que tienen un peso molecular relativamente bajo. Dichas impurezas se eliminan eficazmente del polímero en la zona de concentración y se eliminan del procedimiento purificando la segunda

corriente. La separación parcial impide la acumulación en la mezcla de reacción que se produce si la fracción pobre en polímero se recircula completamente sin purificación.

5

El polímero resultante tiene además un contenido reducido en residuos de catalizador, y especialmente tales residuos de catalizador que son solubles en la mezcla de reacción, tales como alquilos de aluminio.

10

Además, debido a la purificación parcial de la fracción pobre en polímero, se elimina una parte sustancial de las impurezas indeseadas del procedimiento sin la necesidad de pasar la fracción total a las etapas de purificación. Por tanto, la zona de purificación puede dimensionarse para una corriente menor, que es económicamente más ventajosa y rentable.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir poliolefinas, que comprende las etapas de:
- polimerizar al menos un monómero de olefina;
 - separar al menos una parte de la mezcla de reacción;
 - 5 - dividir la mezcla de reacción separada en una fracción pobre en polímero y una fracción rica en polímero;
 - en el que al menos parte de la fracción pobre en polímero se somete a una etapa de purificación antes de recircularse de nuevo a la polimerización del al menos un monómero de olefina;
 - 10 - en el que la polimerización es una polimerización en suspensión y en el que además la fracción pobre en polímero es líquida o está en estado supercrítico.
2. Procedimiento para producir poliolefinas, que comprende las etapas de:
- polimerizar al menos un monómero de olefina;
 - separar al menos una parte de la mezcla de reacción;
 - 15 - dividir la mezcla de reacción separada en una fracción pobre en polímero y una fracción rica en polímero;
 - dividir la fracción pobre en polímero en una primera y una segunda corriente;
 - recircular dicha primera corriente a la polimerización del monómero de olefina;
 - purificar dicha segunda corriente;
 - 20 - recircular al menos una parte de la segunda corriente purificada de nuevo a la polimerización del monómero de olefina;
 - en el que la polimerización es una polimerización en suspensión y en el que además la fracción pobre en polímero es líquida o está en estado supercrítico.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende las etapas de:
- 25 - polimerizar al menos un monómero de olefina;
 - separar al menos parte de la mezcla de reacción;
 - dividir la mezcla de reacción separada en una fracción pobre en polímero y una fracción rica en polímero;
 - 30 - purificar al menos una parte de dicha fracción pobre en polímero para eliminar impurezas contenidas en dicha fracción;
 - recircular al menos parte de la fracción pobre en polímero purificada a la polimerización del al menos un monómero de olefina;
 - 35 - en el que la etapa de polimerizar el al menos un monómero de olefina se lleva a cabo en una mezcla de reacción que comprende al menos el 50% en moles de hidrocarburo que tiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono;
 - en el que la polimerización es una polimerización en suspensión y en el que además la fracción pobre en polímero es líquida o está en estado supercrítico.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la purificación se lleva a cabo realizando al menos una etapa de evaporación instantánea.
- 40 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la purificación se lleva a cabo realizando al menos una etapa de destilación.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la etapa de dividir la mezcla de reacción separada se lleva a cabo en un hidrociclón o un tamiz.
- 45 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 ó 4 a 6, en el que la etapa de dividir la fracción pobre en polímero se lleva a cabo en un hidrociclón o un tamiz.

- 5
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la fracción pobre en polímero comprende al menos uno de oligómeros de olefina, componentes de metal, monómero sin reaccionar y subproductos formados durante la polimerización.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que dichos subproductos comprenden al menos uno de cetonas, aldehídos, compuestos que contienen azufre y alcoholes.
- 10
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la fracción rica en polímero se mezcla con monómero de olefina nuevo, seguido por dividir la mezcla en una segunda fracción rica en polímero y una fracción rica en monómero.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la fracción rica en monómero se recircula a la polimerización del monómero de olefina.
12. Procedimientos según cualquiera de las reivindicaciones 2 ó 4 a 11, en el que del 10 al 95% en peso de la fracción pobre en polímero se divide en la segunda corriente.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la separación de la mezcla de reacción se lleva a cabo de manera continua.
- 15
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la separación de la mezcla de reacción se lleva a cabo de manera intermitente.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que se concentra el polímero en la mezcla de reacción antes de la separación de la mezcla de reacción.
- 20
16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que la concentración se lleva a cabo mediante un soporte de sedimentación.
17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración del polímero en la mezcla de reacción es de desde el 30 hasta el 60% en peso.
- 25
18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que la polimerización se lleva a cabo en un reactor de tanque agitado o reactor de bucle.

Figura 1

