



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 799**

51 Int. Cl.:
C08F 2/00 (2006.01)
C08F 4/14 (2006.01)
C08F 10/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00960012 .3**
96 Fecha de presentación : **08.09.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1242464**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.09.2002**

54 Título: **Proceso para preparar productos poliolefínicos.**

30 Prioridad: **16.09.1999 US 154263 P**
19.10.1999 US 160357 P
29.02.2000 US 515790

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.10.2011

73 Titular/es: **TPC GROUP L.L.C.**
5151 San Felipe, Suite 800
Houston, Texas 77056, US

72 Inventor/es: **Baxter, Edward, C., Jr.;**
Valdez, Gilbert;
Lobue, Christopher;
Lowry, Timothy y
Abazajian, Armen

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 365 799 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

Proceso para preparar productos poliolefinicos

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

- 5 Esta solicitud es una continuación en parte de la solicitud provisional Serie nº 60/154.263, presentada el 16 de septiembre de 1999, en trámite junto con la presente, de la solicitud provisional Serie nº 60/160.357, presentada el 19 de octubre de 1999, en trámite junto con la presente, y de la solicitud de utilidad Serie nº 09/515.790, presentada el 29 de febrero de 2000, en trámite junto con la presente.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la invención

- 10 La presente invención se refiere a polimerización de olefinas y a la preparación de productos poliolefinicos. En particular, la presente invención se refiere a la preparación de una variedad de productos poliolefinicos usando un proceso de polimerización en fase líquida. A este último respecto, la invención se refiere a un nuevo proceso en fase líquida para la polimerización de olefinas usando un catalizador modificado de BF_3 , que se estabiliza con un agente complejante.

- 15 Antecedentes de la técnica anterior

- La polimerización de olefinas usando catalizadores de tipo Friedel-Crafts, incluyendo BF_3 , es un procedimiento generalmente conocido. El grado de polimerización de los productos obtenidos varía según cuáles de las diversas técnicas de polimerización conocidas se usen. A este último respecto, se entenderá que el peso molecular del producto polimérico está directamente relacionado con el grado de polimerización, y que el grado de polimerización se puede manipular manipulando parámetros del proceso para producir una variedad de productos que tengan pesos moleculares medios deseados respectivos.

- 20 Hablando de forma general, debido a la naturaleza y mecánica del proceso de polimerización olefínica, un producto poliolefinico tiene un único enlace doble que queda en cada molécula al final del proceso de polimerización. La posición de este doble enlace que queda es a menudo una característica importante del producto. Por ejemplo, se sabe que las moléculas de poliisobutileno (PIB), en las que el doble enlace que queda está en una posición terminal (vinilidénica), son más reactivos que las moléculas de PIB en las que el doble enlace que queda es interno, esto es, no está en una posición terminal. Un producto de PIB en el que al menos 50% de los dobles enlaces está en una posición terminal se pueden denominar a menudo como PIB muy vinilidénico o muy reactivo. El grado en el cual un producto poliolefinico tiene dobles enlaces terminales también se puede manipular mediante manipulación de los parámetros del proceso.

- 25 Los procesos actuales para la oligomerización de olefinas emplean a menudo sistemas de BF_3 /cocatalizador en los que el BF_3 está complejado con un cocatalizador. Esto se hace por una variedad de razones que son bien conocidas por los expertos en el campo de la polimerización de olefinas. Por ejemplo, y como se explica en la patente de los Estados Unidos nº 5.408.018, un catalizador de BF_3 complejado puede ser útil para manipular e intentar balancear el peso molecular, el contenido de vinilideno y la polidispersidad de PIB. A menudo, el cocatalizador es propanol o un alcohol superior, y tales sistemas cocatalíticos se usan independientemente de si el producto deseado es una poli-alfa-olefina o una poliolefina interna. Sin embargo, el uso de alcoholes que tengan átomos de hidrógeno beta en tales complejos cocatalíticos es problemático, debido a que, con el tiempo, el BF_3 tiende a atacar los átomos de hidrógeno beta. Esto conduce a la descomposición del alcohol, con lo que el catalizador se hace inefectivo. De este modo, el complejo cocatalítico es inestable y a menudo tiene un período de caducidad muy corto.

- 30 Para resolver este problema, muchos procesos actuales emplean un procedimiento en el que el complejo cocatalítico se prepara in situ mezclando el alcohol y BF_3 gaseoso inmediatamente antes de la introducción del complejo cocatalítico en un reactor. Además, no es inhabitual al llevar a cabo los procesos que emplean tales sistemas cocatalíticos usar un exceso de alcohol y rociar BF_3 gaseoso en la masa de reacción en varios puntos aguas abajo, para reponer la actividad catalítica. Tal metodología implica una reacción trifásica y la necesidad de usar un reactor de tanque agitado, para proporcionar medios para dispersar BF_3 gaseoso en la masa de reacción. Estos procesos usan reactores discontinuos, o un conjunto de reactores de tanque continuamente agitado, en serie, para proporcionar tanto una capacidad de manipulación del gas como para satisfacer la necesidad de una configuración de reactor de flujo pistón.

- 45 También se sabe que las alfa-olefinas, particularmente PIB, se pueden fabricar en al menos dos grados diferentes – con contenido normal de vinilideno, y con contenido elevado de vinilideno. Convencionalmente, estos dos grados de producto se han obtenido mediante procesos diferentes, pero ambos usan a menudo y normalmente una carga de alimentación diluida, en la que la concentración de PIB puede oscilar de 40-60% en peso. Más recientemente se ha observado que al menos el PIB con contenido elevado de vinilideno se puede producir usando una carga de

alimentación concentrada que tiene un contenido de isobutileno de 90% en peso o más. Los hidrocarburos no reactivos, tales como isobutano, n-butano y/u otros alcanos inferiores, presentes normalmente en las fracciones del petróleo, también se pueden incluir como diluyentes en la carga de alimentación. La carga de alimentación también puede contener a menudo cantidades pequeñas de otros hidrocarburos insaturados, tales como 1-buteno y 2-buteno.

El PIB de grado normal puede oscilar en peso molecular de 500 a 1.000.000 o más, y se prepara generalmente en un proceso discontinuo a baja temperatura, algunas veces tan baja como -50 a -70°C. Como catalizadores, se usan AlCl_3 , RAlCl_2 o R_2AlCl . El catalizador no se elimina totalmente del producto de PIB final. El peso molecular se puede controlar mediante la temperatura, puesto que el peso molecular del producto varía inversamente con la temperatura. Es decir, mayores temperaturas dan menores pesos moleculares. A menudo, los tiempos de reacción son del orden de horas. El producto polimérico deseado tiene un único doble enlace por molécula, y los dobles enlaces son mayoritariamente internos. Hablando de forma general, al menos alrededor de 90% de los dobles enlaces son internos, y menos de 10% de los dobles enlaces están en una posición terminal. Incluso aunque se cree que la formación de dobles enlaces terminales está cinéticamente favorecida, los tiempos de reacción prolongados y el hecho de que el catalizador no se elimina totalmente favorecen ambos la transposición de la molécula, de manera que se forman isómeros con dobles enlaces internos termodinámicamente más favorecidos. El PIB normal se puede usar como un modificador de la viscosidad, particularmente en aceites lubricantes, como espesante, y como espesante para películas plásticas y adhesivos. PIB también se puede funcionalizar para producir intermedios para la fabricación de detergentes y dispersantes para combustibles y aceites lubricantes.

El PIB con contenido elevado de vinilideno, un producto relativamente nuevo en el mercado, se caracteriza por un gran porcentaje de enlaces dobles terminales, típicamente mayor que 70%, y preferiblemente mayor que 80%. Esto proporciona un producto más reactivo, en comparación con PIB con contenido normal de vinilideno, y por tanto este producto también se denomina como PIB muy reactivo. Las expresiones "muy reactivo" (HR-PIB) y "con contenido elevado de vinilideno" (HV-PIB) son sinónimas. Los procesos básicos para producir HVB-PIB incluyen todos un sistema de reactor, que emplea BF_3 y/o catalizadores de BF_3 modificados, de manera que el tiempo de reacción se puede controlar estrechamente, y el catalizador se puede neutralizar inmediatamente una vez que se ha formado el producto deseado. Puesto que la formación del doble enlace terminal está cinéticamente favorecida, tiempos de reacción cortos favorecen niveles elevados de vinilideno. La reacción se paraliza, habitualmente con una disolución básica acuosa, tal como, por ejemplo, NH_4OH , antes de que pueda tener lugar la isomerización significativa en dobles enlaces internos. Los pesos moleculares son relativamente bajos. HV-PIB, que tiene un peso molecular medio de alrededor de 950-1050, es el producto más habitual. Las conversiones, basadas en isobutileno, se mantienen a 75-85%, puesto que los intentos por conducir a la reacción a conversiones superiores reduce el contenido de vinilideno a través de la isomerización. Las patentes U.S. previas n^{os} 4.152.499, fechada el 1 de mayo de 1979, 4.605.808, fechada el 12 de agosto de 1986, 5.068.490, fechada el 26 de noviembre de 1991, 5.191.044, fechada el 2 de marzo de 1993, 5.286.823, fechada el 22 de junio de 1992, 5.408.018, fechada el 18 de abril de 1995, y 5.962.604, fechada el 5 de octubre de 1999, se refieren todas a una materia objeto relacionada.

El documento U.S. 4.152.499 describe un procedimiento para la preparación de los PIB a partir de isobutileno bajo una manta de BF_3 gaseoso que actúa como catalizador de la polimerización. El proceso da como resultado la producción de un PIB en el que el 60 a 90% de los dobles enlaces están en una posición terminal (vinilidénica).

El documento U.S. 4.605.808 describe un procedimiento para preparar PIB en el que se emplea un catalizador que consiste en un complejo de BF_3 y un alcohol. Se sugiere que el uso de tal complejo catalítico permite un control más efectivo de los parámetros de la reacción. Se requieren tiempos de contacto de la reacción de al menos 8 minutos para obtener un producto de PIB en el que al menos alrededor de 70% de los dobles enlaces están en una posición terminal.

El documento U.S. 5.191.044 describe un proceso de producción de PIB que requiere el pretratamiento cuidadoso de un complejo de BF_3 /alcohol para asegurar que todo el BF_3 libre está ausente del reactor. El complejo debe contener un exceso del agente complejante de alcohol, a fin de obtener un producto en el que al menos alrededor de 70% de los dobles enlaces están en una posición terminal. El único tiempo de reacción ejemplificado es 10 minutos, y la reacción se lleva a cabo a temperaturas por debajo de 0°C.

Además del control estrecho del tiempo de reacción, la clave para obtener niveles elevados de vinilideno parece ser el control de la reactividad del catalizador. Esto se ha realizado en el pasado complejando BF_3 con diversos oxigenados, incluyendo sec-butanol y MTBE. Una teoría es que estos complejos son realmente menos reactivos que el propio BF_3 , ralentizando desproporcionadamente la reacción de isomerización y permitiendo así una mayor diferenciación entre las velocidades de reacción de formación de vinilideno (polimerización) y de reacción de isomerización. También se han propuesto mecanismos que sugieren que los complejos de BF_3 no están protonados, y de este modo no son capaces de isomerizar el doble enlace terminal. Esto sugiere además que generalmente se debe excluir el agua (que puede protonar preferentemente a BF_3) de estos sistemas de reacción. De hecho, las publicaciones previas que describen la preparación de PIB usando complejos de BF_3 enseñan que una baja alimentación de agua (menor que 20 ppm) es crítica para la formación del producto con contenido elevado de

vinilideno.

5 HV-PIB está sustituyendo cada vez más al PIB de grado normal para la fabricación de intermedios, no sólo debido a su mayor reactividad, sino también debido a los requisitos de desarrollo de materiales “libres de cloruro” en aplicaciones de producto final. Los derivados de PIB importantes son aminas de PIB, alquilatos de PIB, y aductos de PIB con anhídrido maleico.

Las aminas de PIB se pueden producir usando una variedad de procedimientos que implican diferentes intermedios de PIB que proporcionan un sitio reactivo para la aminación subsiguiente. Estos intermedios pueden incluir, por ejemplo, epóxidos, haluros, aductos de anhídrido maleico, y derivados carbonílicos.

10 La referencia a HV-PIB como “muy reactivo” se refiere a PIB de grado normal. El HV-PIB todavía no es, en términos absolutos, muy reactivo con respecto a la formación de algunos de estos intermedios. Otras clases de compuestos, por ejemplo poliéteres, pueden ser mucho más reactivos en la formación de aminas e intermedios amínicos. Las aminas derivadas de poliéteres son conocidas como polieteraminas (PEA's), y son productos competitivos con las aminas de PIB.

15 El uso de HV-PIB como agente alquilante para compuestos fenólicos está alimentado por la mayor actividad y rendimientos más elevados logrables con HV-PIB. Estos alquilfenoles de cadena muy larga son buenos hidrófobos para tensioactivos y productos similares.

20 Los derivados de PIB de volumen más grande son los productos de la reacción de PIB con anhídrido maleico. HV-PIB se hace reaccionar con anhídrido maleico a través del doble enlace dando un producto con funcionalidad de anhídrido. Esta funcionalidad proporciona reactividad para la formación de amidas y otros derivados de carboxilato. Estos productos son la base para la mayoría de los detergentes y dispersantes fabricados actualmente para aceites lubricantes. Como se menciona anteriormente, los productos de PIB-anhídrido maleico también se pueden usar como intermedios en la fabricación de aditivos para combustibles de aminas de PIB.

25 Otras poliolefinas que son comercialmente útiles para una variedad de fines incluyen PIB convencional en el que el contenido de vinilideno es menor que 50%, oligómeros de bajo peso molecular (<350, e incluso a lo mejor <250) de monómeros ramificados tales como isobutileno, oligómeros y polímeros de mayor peso molecular de alfa-olefinas de C₃-C₁₅ lineales, y oligómeros y polímeros de pesos moleculares más elevados de olefinas no alfa (enlace doble interno) de C₄-C₁₅ lineales. Aunque estos materiales son todos bien conocidos para la persona experta en el campo de la polimerización de olefinas, siempre existe la necesidad de nuevos desarrollos que mejoren la eficiencia del proceso y/o las calidades del producto, y reduzcan los costes de operación y/o gastos de capital.

30 SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un nuevo proceso para la producción eficiente y económica de productos poliolefinicos. Hablando de forma general, la invención proporciona un proceso de polimerización en fase líquida para preparar un producto poliolefinico que tiene propiedades preseleccionadas. Según los principios y conceptos de la invención, el proceso incluye las etapas de proporcionar una carga de alimentación líquida que comprende al menos un componente olefínico, y una composición catalítica que comprende un complejo estable de BF₃ y un agente complejante para el mismo. La carga de alimentación y la composición catalítica se introducen en una mezcla de reacción residual en una zona de reacción de un reactor de bucle, en la que la mezcla de reacción residual se recircula a una velocidad de recirculación suficiente para provocar el entremezclamiento íntimo de la mezcla de reacción residual, la carga de alimentación añadida y la composición catalítica añadida, para presentar de ese modo una mezcla de reacción entremezclada íntimamente, recirculante, en dicha zona de reacción. La mezcla de reacción entremezclada íntimamente recirculante se mantiene en su condición entremezclada íntimamente mientras que se elimina de ella el calor de reacción a una velocidad calculada para proporcionar una temperatura sustancialmente constante de la reacción de la mezcla de reacción, a la vez que la misma se recircula en dicha zona de reacción. La temperatura constante de la reacción está a un nivel apropiado para hacer que los componentes olefínicos introducidos en dicha carga de alimentación sufran la polimerización para formar el producto poliolefinico deseado en presencia de la composición catalítica. De la zona de reacción se extrae una corriente de producto que comprende el producto poliolefinico deseado. Según la invención, la introducción de la carga de alimentación en la zona de reacción, y la extracción de la corriente de producto de la zona de reacción, se controlan de manera que el tiempo de residencia de los componentes olefínicos que sufren polimerización en la zona de reacción es apropiado para la producción del producto poliolefinico deseado.

55 Según una forma preferida de la invención, la zona de reacción puede comprender el lado de tubos de un intercambiador de calor de carcasa y tubos. El calor de la reacción exotérmica de la polimerización olefínica se puede eliminar simultáneamente con su generación haciendo circular un refrigerante en el lado de la carcasa del intercambiador. El tiempo de residencia de los componentes olefínicos que sufren la polimerización puede ser no mayor que 4 minutos, preferiblemente alrededor de 3 minutos. Incluso más preferiblemente, tal tiempo de residencia puede ser no mayor que alrededor de 2 minutos. Todavía más preferiblemente, tal tiempo de residencia puede ser

no mayor que alrededor de 1 minuto. De forma ideal, el tiempo de residencia puede ser menor que 1 minuto.

El agente complejante debería ser tal que se forme un complejo catalítico estable con BF_3 . Esto es particularmente ventajoso a temperaturas de reacción relativamente elevadas, necesarias para los procesos de oligomerización. A este respecto, el agente complejante comprende un alcohol primario de C_1 - C_8 . En una forma muy preferida de la invención, el alcohol no debería tener átomo de hidrógeno en un carbono P. En esta forma muy preferida de la invención, el alcohol puede ser, por ejemplo, metanol o neopentanol.

Según aún otra forma preferida de la invención, el agente complejante puede comprender un glicol, preferiblemente un glicol en el que cada grupo hidroxilo del glicol está en una posición primaria, e incluso más preferiblemente un glicol de C_1 - C_8 en el que cada grupo hidroxilo del glicol está en una posición primaria. En esta forma muy preferida de la invención, el glicol puede ser, por ejemplo, etilenglicol.

De conformidad con los conceptos y principios de otro aspecto de la invención, la relación molar de BF_3 a agente complejante en el complejo catalítico puede oscilar desde aproximadamente 0,5:1 hasta aproximadamente 5:1. Preferiblemente, la relación molar de BF_3 a agente complejante en dicho complejo puede oscilar desde aproximadamente 0,5:1 hasta aproximadamente 2:1. Incluso más preferiblemente, la relación molar de BF_3 a agente complejante en el complejo puede oscilar desde aproximadamente 0,5:1 hasta aproximadamente 1:1. De forma ideal, la relación molar de BF_3 a agente complejante en el complejo puede ser aproximadamente 1:1. Como alternativa, la relación molar de BF_3 a agente complejante en dicho complejo puede ser aproximadamente 0,75:1.

Según otro aspecto de la invención, el proceso se puede llevar a cabo de forma deseable de manera que se introduzcan desde alrededor de 0,1 a alrededor de 10 milimoles de BF_3 en la mezcla de reacción con dicha composición catalítica por cada mol de componente olefínico introducido en dicha mezcla en dicha carga de alimentación. Preferiblemente, se pueden introducir desde alrededor de 0,5 hasta alrededor de 2 milimoles de BF_3 en la mezcla de reacción o con la composición catalítica por cada mol de componente olefínico introducido en la mezcla en dicha carga de alimentación.

Otra característica preferida importante de la invención implica la recirculación continua de la mezcla de reacción a un primer caudal volumétrico, y la introducción continua de la carga de alimentación y de la composición catalítica a un segundo caudal volumétrico combinado. De forma deseable, la relación del primer caudal volumétrico al segundo caudal volumétrico puede oscilar desde alrededor de 20:1 hasta alrededor de 50:1. Preferiblemente, la relación del primer caudal volumétrico al segundo caudal volumétrico puede oscilar desde alrededor de 25:1 hasta alrededor de 40:1. Idealmente, la relación del primer caudal volumétrico al segundo caudal volumétrico puede oscilar desde alrededor de 28:1 hasta alrededor de 35:1. Con respecto a este último aspecto de la invención, la relación del primer caudal volumétrico al segundo caudal volumétrico puede ser de manera que las concentraciones de ingredientes en la mezcla de reacción sigan siendo esencialmente constantes, y de manera que se establezcan y se mantengan en dicha mezcla de reacción condiciones esencialmente isotermas.

De conformidad con los principios y conceptos de la invención, la carga de alimentación y la composición catalítica se pueden premezclar e introducir en la zona de reacción juntas como una única corriente en dicho segundo caudal volumétrico. Como alternativa, la carga de alimentación y la composición catalítica se pueden introducir separadamente en la zona de reacción como dos corrientes, cuyos caudales juntos se suman a dicho segundo caudal volumétrico.

De conformidad adicional con los principios y conceptos de la invención, la configuración del reactor, las propiedades de la mezcla de reacción, y el primer caudal volumétrico pueden ser preferiblemente de manera que se mantenga en dicha zona de reacción un flujo turbulento. A este respecto, en una forma ideal de la invención, se mantiene en dicha zona de reacción un número de Reynolds de al menos alrededor de 2000. Aún adicionalmente, de conformidad con los principios y conceptos de la invención, el reactor puede tomar la forma del lado de tubos de un intercambiador de calor de carcasa y tubos. A este respecto, en una forma ideal de la invención, se mantiene en la zona de reacción una U de al menos alrededor de 50 Btu/min. ft^2 °F.

Preferiblemente, según la invención, la carga de alimentación puede comprender al menos alrededor de 30% en peso de dicho componente olefínico. Adicionalmente, la carga de alimentación puede incluir diluyentes hidrocarbonados no reactivos. A este último respecto, la carga de alimentación puede comprender al menos alrededor de 30% en peso de dicho componente olefínico, siendo el resto diluyentes hidrocarbonados no reactivos.

El proceso de polimerización de la invención puede ser un proceso catiónico. Como alternativa, el proceso de polimerización de la invención puede ser un proceso covalente. Una característica importante de la invención es que el producto poliolefínico del proceso de la invención puede tener un peso molecular de al menos alrededor de 350, pero no más de alrededor de 5000. Como alternativa, el producto poliolefínico del proceso de la invención puede tener un peso molecular no mayor que alrededor de 350, y quizás no mayor que alrededor de 250.

Según un aspecto importante de la invención, el componente olefínico que está sujeto a polimerización puede comprender isobutileno, y el producto poliolefínico puede comprender PIB. Adicionalmente, según este aspecto de la

invención, el PIB puede tener un contenido de vinilideno de al menos alrededor de 50%. Como alternativa, el PIB puede tener un contenido de vinilideno no mayor que alrededor de 50%.

Según aún otro aspecto importante de la invención, el componente olefínico puede ser un compuesto ramificado, y el producto puede comprender un oligómero de uno, dos, tres o cuatro miembros. El componente olefínico usado en el proceso de la invención puede comprender isobutileno, y el producto poliolefínico puede comprender un oligómero de PIB de C_{12} , C_{16} , C_{20} , o C_{24} . Como alternativa, el componente olefínico puede comprender una alfa-olefina lineal de C_3 a C_{15} , o una olefina no alfa reactiva de C_4 a C_{15} , tal como 2-buteno.

La presente invención proporciona además un nuevo proceso para la producción eficiente y económica de HV-PIB. Hablando de forma general, la invención proporciona un proceso para la producción de HV-PIB, en el que la reacción tiene lugar a mayores temperaturas y a menores tiempos de reacción que se pensaron como posibles en el pasado. En particular, la presente invención proporciona un proceso de polimerización en fase líquida para preparar poliisobutileno muy reactivo, de bajo peso molecular. Hablando de forma general, el proceso puede implicar una polimerización catiónica. Sin embargo, en algunas condiciones, la reacción de polimerización puede ser covalente. El proceso incluye la provisión de una carga de alimentación que comprende isobutileno y una composición catalítica que comprende un complejo de BF_3 y un agente complejante. La carga de alimentación y la composición catalítica se introducen separadamente o como una única corriente mixta en una mezcla de reacción residual en una zona de reacción. La mezcla de reacción residual, la carga de alimentación y la composición catalítica se entremezclan de forma íntima para presentar una mezcla de reacción íntimamente entremezclada en dicha zona de reacción. La mezcla de reacción se mantiene en su condición entremezclada íntimamente, y se mantiene a una temperatura de al menos alrededor de $0^\circ C$ mientras que la misma está en dicha zona de reacción, con lo que se provoca que el isobutileno en la mezcla de reacción sufra la polimerización para formar un producto de poliisobutileno. Entonces se extrae de la zona de reacción una corriente de producto que comprende un poliisobutileno muy reactivo, de bajo peso molecular. La introducción de la materia en dicha zona de reacción, y la extracción de la corriente de producto de la zona de reacción, se controlan de manera que el tiempo de residencia del isobutileno que sufre la polimerización en la zona de reacción no es mayor que alrededor de 4 minutos. Según la invención, es posible llevar a cabo la reacción de manera que el tiempo de residencia no sea mayor que alrededor de 3 minutos, no mayor que alrededor de 2 minutos, no mayor que alrededor de 1 minuto, e idealmente incluso menor que 1 minuto.

Según los conceptos y principios de la invención, el proceso se puede llevar a cabo de una manera tal que el poliisobutileno así producido tenga un peso molecular en el intervalo de alrededor de 250 a alrededor de 5000, en el intervalo de alrededor de 600 a alrededor de 4000, en el intervalo de alrededor de 700 a alrededor de 3000, en el intervalo de alrededor de 800 a alrededor de 2000, e idealmente en el intervalo de alrededor de 950 a alrededor de 1050. Según la invención, es posible controlar el proceso de manera que se pueda lograr un peso molecular particular, tal como, por ejemplo, un peso molecular de alrededor de 1000.

Un fin principal de la invención es proporcionar un proceso que se puede controlar suficientemente para asegurar la producción de un producto de poliisobutileno que tenga un contenido de vinilideno de al menos alrededor de 70%. Más preferiblemente, el producto de PIB puede tener un contenido de vinilideno de al menos alrededor de 80%. Mediante el uso de la invención, también se pueden lograr contenidos de vinilideno de al menos alrededor de 90%.

El agente complejante comprende un alcohol primario de C_1 - C_3 , e idealmente puede ser metanol.

Para lograr los resultados deseados de la invención, la relación molar de BF_3 a agente complejante en el complejo puede oscilar desde aproximadamente 0,5:1 hasta aproximadamente 5:1. Preferiblemente, la relación molar de BF_3 a agente complejante en el complejo puede oscilar desde aproximadamente 0,5:1 hasta aproximadamente 2:1. Incluso más preferiblemente, molar de BF_3 a agente complejante en el complejo puede oscilar desde aproximadamente 0,5:1 hasta aproximadamente 1:1, e idealmente molar de BF_3 a agente complejante en el complejo puede ser aproximadamente 1:1.

Según los principios y conceptos de la invención, se prefiere que se introduzcan desde alrededor de 0,1 hasta alrededor de 10 milimoles de BF_3 en la mezcla de reacción con la composición catalítica por cada mol de isobutileno introducido en la mezcla en la carga de alimentación. Incluso más preferiblemente, se pueden introducir desde alrededor de 0,5 hasta alrededor de 2 milimoles de BF_3 en la mezcla de reacción con dicha composición catalítica por cada mol de isobutileno introducido en la mezcla en la carga de alimentación.

La invención proporciona un proceso mediante el cual la polidispersidad de dicho poliisobutileno puede ser no mayor que alrededor de 2,0, y de forma deseable puede ser no mayor que alrededor de 1,65. De forma ideal, la polidispersidad puede estar en el intervalo desde alrededor de 1,3 hasta alrededor de 1,5.

Según un aspecto preferido de la invención, la zona de reacción puede comprender un reactor de bucle en el que la mezcla de reacción se recircula de forma continua a un primer caudal volumétrico, y dicha carga de alimentación y dicha composición catalítica se introducen de forma continua a un segundo caudal volumétrico combinado. La relación de dicho primer caudal volumétrico a dicho segundo caudal volumétrico puede oscilar de forma deseable desde alrededor de 20:1 hasta alrededor de 50:1, puede oscilar preferiblemente desde alrededor de 25:1 hasta

alrededor de 40:1, e idealmente puede oscilar desde alrededor de 28:1 hasta alrededor de 35:1. A fin de lograr los beneficios de la invención, la relación de dicho primer caudal volumétrico a dicho segundo caudal volumétrico puede ser preferiblemente de manera que las concentraciones de ingredientes en la mezcla de reacción sigan siendo esencialmente constantes, y/o de manera que se establezcan y se mantengan en dicha mezcla de reacción condiciones esencialmente isotermas.

La carga de alimentación y la composición catalítica se pueden premezclar e introducir en la zona de reacción juntas como una única corriente a dicho segundo caudal volumétrico. Como alternativa, la carga de alimentación y la composición catalítica se pueden introducir separadamente en la zona de reacción como dos corrientes respectivas, cuyos caudales juntos se suman a dicho segundo caudal volumétrico.

Para lograr los resultados deseados de la invención, la configuración del reactor, las propiedades de la mezcla de reacción, y el primer caudal volumétrico pueden ser tales que se mantenga en dicha zona de reacción un flujo turbulento. En particular, el sistema puede ser tal que se logre y se mantenga en dicha zona de reacción un número de Reynolds de al menos alrededor de 2000. El sistema también puede ser tal que se logre y se mantenga en dicha zona de reacción un coeficiente de transferencia térmica (U) de al menos alrededor de 50 Btu/min. ft² °F. Para este fin, el reactor puede ser preferiblemente el lado de tubos de un intercambiador de calor de carcasa y tubos.

Adicionalmente, según los conceptos y principios de la invención, la carga de alimentación puede comprender generalmente al menos alrededor de 30% en peso de isobutileno, siendo el resto diluyentes hidrocarbonados no reactivos.

En un sentido más específico, la invención proporciona un proceso de polimerización en fase líquida para preparar poliisobutileno que tiene un peso molecular medio en el intervalo de alrededor de 500 a alrededor de 5000, y un contenido de vinilideno de al menos 70%. El proceso puede comprender proporcionar tanto una carga de alimentación que comprende isobutileno, así como una composición catalítica separada formada por un complejo de BF₃ y un alcohol primario de C₁ a C₈. La relación molar de BF₃ a alcohol en dicho complejo puede estar de forma deseable en el intervalo de alrededor de 0,5:1 a alrededor de 2:1. La carga de alimentación y la composición catalítica se pueden introducir separadamente, o juntos como una única corriente, en una mezcla de reacción residual en una zona de reacción, y la mezcla de reacción residual, la carga de alimentación y la composición catalítica se pueden entremezclar de forma íntima para presentar una mezcla de reacción entremezclada íntimamente en dicha zona de reacción. La introducción del complejo catalítico en la mezcla de reacción se puede controlar preferiblemente de manera que se introduzcan alrededor de 0,1 a alrededor de 10 milimoles de BF₃ por cada mol de isobutileno introducido con la carga de alimentación. La condición de entremezclamiento de forma íntima de la mezcla de reacción se debería de mantener preferiblemente, y su temperatura se debería de mantener a alrededor de 0°C o superior, mientras que la mezcla está en la zona de reacción, con lo que el isobutileno en la mezcla sufre la polimerización para formar dicho poliisobutileno. Después, se puede extraer de la zona de reacción una corriente de producto que comprende el producto de poliisobutileno. La introducción de dicha carga de alimentación en la zona de reacción, y la extracción de la corriente de producto de la zona de reacción, pueden ser preferiblemente de manera que el tiempo de residencia del isobutileno que sufre la polimerización en la zona de reacción no sea mayor que alrededor de 4 minutos.

Incluso más deseablemente, la invención puede proporcionar un proceso de polimerización en fase líquida para preparar poliisobutileno que tiene un peso molecular medio en el intervalo de alrededor de 950 a alrededor de 1050, una polidispersidad en el intervalo de alrededor de 1,3 a alrededor de 1,5, y un contenido de vinilideno de al menos alrededor de 80%. Según este aspecto preferido de la invención, el proceso comprende proporcionar tanto una carga de alimentación formada por al menos alrededor de 40% en peso de isobutileno, así como una composición catalítica separada formada por un complejo de BF₃ y metanol, en la que la relación molar de BF₃ a metanol en el complejo oscila desde alrededor de 0,5:1 hasta alrededor de 1:1. La carga de alimentación y la composición catalítica se introducen separadamente o juntos en una mezcla de reacción residual en una zona de reacción. La mezcla de reacción residual, la carga de alimentación y la composición catalítica se entremezclan de forma íntima mediante flujo turbulento en dicha zona de reacción, con lo que está presente en la zona de reacción una mezcla de reacción entremezclada de forma íntima. Preferiblemente, el complejo catalítico se introduce en la mezcla de reacción a una velocidad tal que se introduzcan alrededor de 0,5 a alrededor de 2 molimoles de BF₃ por cada mol de isobutileno introducido en la carga de alimentación. La condición de entremezclamiento de forma íntima de la mezcla de reacción se mantiene, y su temperatura se mantiene a alrededor de 0°C o más, mientras que la misma está en la zona de reacción, con lo que se provoca que el isobutileno en ella sufra polimerización para formar dicho poliisobutileno. De dicha zona de reacción se extrae una corriente de producto que comprende dicho poliisobutileno. Según la invención, la introducción de carga de alimentación en la zona de reacción, y la extracción de la corriente de producto de ella, se controlan de manera que el tiempo de residencia del isobutileno que sufre polimerización en la zona de reacción esté en el intervalo de alrededor de 45 a alrededor de 90 segundos.

BREVE DESCRIPCIÓN DEL DIBUJO

La Figura 1 es una ilustración esquemática de un reactor en forma de un intercambiador de calor de carcasa y

tubos de múltiples pasadas, que es útil para llevar a cabo el proceso mejorado de la invención; y

la Figura 2 es una ilustración esquemática de un reactor alternativo en forma de un intercambiador de carcasa y tubos de una sola pasada, que también es útil para llevar a cabo el proceso mejorado de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

5 Según una realización muy importante de la presente invención, se proporciona un proceso en fase líquida mejorado para la producción eficiente y económica de PIB. Según esta realización de la invención, se pone en contacto una corriente de carga de alimentación que contiene isobutileno en una zona de reacción con un catalizador que facilita la reacción de polimerización. En la zona de reacción se proporcionan condiciones de reacción apropiadas. Después de un tiempo de residencia apropiado, se extrae de la zona de reacción una corriente de producto que contiene PIB.

10 Como se menciona anteriormente, se conocen muchas técnicas para llevar a cabo la reacción. Sin embargo, desde un punto de vista comercial, siempre es deseable mejorar la eficiencia y la economía del proceso. Con lo anterior en mente, la presente invención proporciona un proceso mejorado para producir PIB, que se puede controlar y manipular fácilmente para proporcionar eficiente y económicamente un producto de PIB muy reactivo, de peso molecular relativamente bajo.

15 El proceso mejorado de la presente invención destaca el uso de un catalizador de BF_3 que se puede complejar de forma deseable con un agente complejante que altera de forma apropiada el comportamiento del catalizador. Los expertos normales en el campo de la técnica relacionada conocen muchos otros catalizadores potencialmente útiles. En particular, en las patentes previas citadas anteriormente se describen muchos catalizadores útiles. Sin embargo, para los fines de la presente invención, el agente complejante es un alcohol primario de $\text{C}_1\text{-C}_8$, y de forma ideal metanol.

20

La relación molar de BF_3 a agente complejante en la composición catalítica puede estar generalmente en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 5:1, de forma deseable en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 2:1, y preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 1:1. De forma ideal, la composición catalítica puede ser simplemente un complejo 1:1 de BF_3 y metanol. En algunas realizaciones preferidas de la invención, la relación molar de BF_3 a agente complejante en dicho complejo puede ser aproximadamente 0,75:1.

25

La temperatura en la reacción es mayor que 0°C , el tiempo de residencia en el reactor es menor que 4 minutos, y el contenido deseado de vinilideno (insaturación terminal) en el producto de PIB puede ser preferible y generalmente mayor que alrededor de 70%. Con estos parámetros, es posible llevar a cabo el proceso para lograr eficiencias y economías no pensadas previamente como disponibles. Según la presente invención, la concentración catalítica y la relación de BF_3 /agente complejante se pueden manipular según se requiera para lograr el contenido deseado de vinilideno de 70% con una temperatura de reacción mayor que 0°C y un tiempo de residencia en el reactor menor que 4 minutos. Hablando de forma general, para la producción de PIB, la cantidad del catalizador de BF_3 introducida en la zona de reacción debería de estar en el intervalo de alrededor de 0,1 a alrededor de 10 milimoles por cada mol de isobutileno introducido en la zona de reacción. Preferiblemente, el catalizador de BF_3 se puede introducir a una velocidad de alrededor de 0,5 a alrededor de 2 milimoles por mol de isobutileno introducido en la carga de alimentación.

30

35

El propio proceso incluye etapas que dan como resultado el mezclamiento íntimo de la corriente del agente reaccionante que contiene isobutileno y el complejo catalítico, y/o la eliminación de calor durante la reacción. El mezclamiento íntimo se puede lograr de forma deseable mediante flujo turbulento. El flujo turbulento también potencia la eliminación de calor. Estas condiciones, de forma separada o juntas, permiten mayores temperaturas de funcionamiento (por ejemplo $> 0^\circ\text{C}$) y tiempos de residencia en el reactor más cortos (por ejemplo < 4 minutos) proporcionados por la invención. Estos parámetros importantes se pueden lograr haciendo que la reacción catalizada tenga lugar en los tubos de un intercambiador de calor de carcasa y tubos, a un caudal que dé como resultado un flujo turbulento.

40

45

Muchos reactores potencialmente valiosos son bien conocidos por los habituales en la técnica a la que pertenece la invención. Sin embargo, para los fines de una realización preferida de la invención, el reactor puede ser un intercambiador de calor de carcasa y tubos de cuatro pasadas como se muestra en la Figura 1, en la que está identificado por el número 10. Por ejemplo, el reactor puede tener 80 tubos de 3/8 pulgadas, con un grosor de pared de 0,022 pulgadas, proporcionando cada uno de ese modo un diámetro de tubo interno de 0,331 pulgadas. El reactor puede tener tres pies de largo, y puede tener deflectores y particiones internas para proporcionar 4 pasadas con 20 tubos por pasada. Tal construcción es bien conocida en las técnicas de reactores e intercambiadores de calor, y no se cree necesaria ninguna explicación adicional.

50

En funcionamiento, según el procedimiento preferido para producir PIB muy reactivo, la carga de alimentación que contiene isobutileno entra en el sistema del reactor a través de la tubería 15, que está situada preferiblemente próxima a la cabeza 11 inferior del reactor 10. La tubería 15 dirige la carga de alimentación en la línea 20 de succión de una bomba 25 de recirculación. El complejo catalítico se puede inyectar en el sistema de circulación del reactor a

55

través de una tubería 30 situada próxima a la cabeza 11 inferior del reactor 10. Se debería señalar aquí que, según los principios y conceptos de la invención, el complejo catalítico podría ser asimismo inyectado separadamente en el reactor, en cuyo caso puede ser necesaria una bomba separada para el catalizador.

5 Se puede añadir un modificador catalítico a la carga de alimentación vía la tubería 16 antes de que la carga de alimentación entre al sistema del reactor. El fin del modificador es ayudar a controlar el contenido de vinilideno del producto de PIB. El modificador catalítico puede ser cualquier compuesto que contenga un par solitario de electrones, tal como un alcohol, un éster o una amina. Sin embargo, se señala a este respecto que si la cantidad de modificador es demasiado grande, el mismo puede desactivar realmente al catalizador. La carga de alimentación que contiene al modificador entra en el sistema del reactor en la línea 20 de succión de la bomba 25 de circulación.

10 La composición del complejo catalítico entra al sistema del reactor vía la línea 30 en una localización aguas abajo de una bomba 25 y adyacente a la primera pasada como se muestra en la Figura 1. El complejo catalítico es preferiblemente un complejo de metanol/BF₃, con una relación molar 1:1 de BF₃ a metanol. La cantidad de modificador añadido vía la línea 16 puede variar desde 0 hasta alrededor de 1 mol por cada mol de BF₃ añadido como complejo vía la línea 30.

15 La bomba 25 de circulación empuja la mezcla de reacción a través de la línea 35, la válvula 40 de control y la línea 45 dentro de la cabeza 11 inferior del reactor 10. Se puede situar un caudalímetro 46 en la línea 45, como se muestra. La mezcla de reacción viaja en dirección ascendente a través de la pasada 50, descendientemente a través de la pasada 51, ascendentemente a través de la pasada 52 y descendientemente a través de la pasada 53. Como se explica previamente, cada pasada 50, 51, 52 y 53 puede incluir preferiblemente 20 tubos separados. Por claridad,

20 sólo se ilustra esquemáticamente en cada pasada en la Figura 1 un único tubo respectivo. Estos tubos se identifican mediante los números de referencia 50a, 51a, 52a y 53a. Sin embargo, como se explica anteriormente, cada pasada puede consistir preferiblemente en una pluralidad, por ejemplo 20, de estos tubos individuales.

25 Se debería señalar aquí que la mezcla de reacción se debería de hacer circular preferiblemente a través de los tubos 50a, 51a, 52a, 53a del reactor a un caudal suficiente para obtener un flujo turbulento, para lograr con ello el entremezclamiento íntimo entre el complejo catalítico y los agentes reaccionantes, y un coeficiente de transferencia térmica apropiado para proporcionar un enfriamiento apropiado. A este respecto, el caudal, las propiedades de la mezcla de reacción, las condiciones de reacción y la configuración del reactor deberían ser apropiados para producir un número de Reynolds (Re) en el intervalo de alrededor de 2000 a alrededor de 3000, y un coeficiente de transferencia térmica (U) en el intervalo de alrededor de 50 a alrededor de 150 Btu/min. ft² °F en los tubos del

30 reactor. Tales parámetros se pueden obtener generalmente cuando el caudal lineal de una mezcla de reacción típica a través de un tubo que tiene un diámetro interno de 0,331 pulgadas está en el intervalo de alrededor de 6 a 9 pies por segundo.

35 La mezcla de reacción circulante abandona el reactor 10 vía la línea 20 de succión. La velocidad de recirculación en el sistema es preferiblemente suficientemente elevada de manera que el reactor, en esencia, es un reactor de tanque agitado continuo (CSTR). A este mismo respecto, y hablando de forma general, la velocidad de recirculación de la mezcla de reacción debería ser preferiblemente tal que se mantengan en el reactor condiciones esencialmente de estado estacionario. Se señala a este último respecto que, independientemente de que el sistema esté en un estado no estacionario o estacionario, las ecuaciones de diseño se pueden reducir a aquellas de un CSTR cuando la velocidad de recirculación es suficientemente elevada. El reactor también puede ser del tipo que algunas veces se

40 denomina como reactor de bucle. Con este sistema, que es sólo un sistema preferido puesto que hay muchas otras disposiciones que serían manifiestas para aquellos de pericia normal en la técnica, el caudal de la mezcla reaccionante en el reactor se puede ajustar y optimizar independientemente de la introducción de carga de alimentación y velocidades de eliminación del producto a fin de lograr un entremezclamiento concienzudo del complejo catalítico y los agentes reaccionantes, y un control apropiado de la temperatura.

45 Preferiblemente se puede proporcionar una línea 55 de salida de producto en la cabeza 12 superior en un punto que está aproximadamente adyacente a la zona de transición entre la tercera y cuarta pasada. Tal colocación puede ser deseable para evitar cualquier potencial de pérdida de isobutileno sin reaccionar. Además, la colocación de la línea 55 de salida debería ser apropiada para facilitar la purga del gas desde el reactor durante la puesta en marcha. De forma deseable, se puede hacer circular un refrigerante en el lado de la carcasa del reactor, a una velocidad para

50 eliminar el calor de reacción y mantener la temperatura deseada en el reactor.

El producto que sale del sistema vía la línea 55 debería ser desactivado inmediatamente con un material capaz de desactivar al catalizador, tal como, por ejemplo, hidróxido de amonio. De este modo, se minimiza cualquier transposición potencial de la molécula polimérica que desplazaría el doble enlace lejos de la posición terminal. El producto de isobutileno con contenido elevado de vinilideno se puede dirigir entonces a un sistema de tratamiento

55 (no mostrado), en el que se pueden eliminar las sales catalíticas y el producto de isobutileno se puede separar de isobutileno sin reaccionar y otros contaminantes indeseables, tales como diluyentes, etc. Estos últimos materiales se pueden reciclar entonces o desviar para otros usos, empleando metodología conocida.

Con el sistema de recirculación descrito, la velocidad de introducción de carga de alimentación en la mezcla de

reacción y la velocidad de eliminación del producto son cada una independiente de la velocidad de circulación. Como apreciarán aquellos de pericia normal en la técnica, el número de pasadas a través del reactor, y el tamaño y configuración de este último, son simplemente materias de elección. Los caudales de carga de alimentación y de extracción del producto se pueden escoger preferiblemente de manera que el tiempo de residencia de la mezcla de reacción dentro del reactor sea 4 minutos o menos, deseablemente 3 minutos o menos, preferiblemente 2 minutos o menos, incluso más preferiblemente 1 minuto o menos, e idealmente menos de 1 minuto. Desde un punto de vista operativo comercial, el caudal debería ser tal que el tiempo de residencia de la mezcla de reacción en el reactor esté en el intervalo de alrededor de 45 a alrededor de 90 segundos. En relación con lo anterior, el tiempo de residencia se define como el volumen del sistema del reactor total dividido entre el caudal volumétrico.

El caudal de recirculación, es decir, el caudal de la mezcla de reacción en el sistema inducido por la bomba 25 de recirculación, se controla, como se describe anteriormente, para lograr características apropiadas de turbulencia y/o de transferencia de calor. Este caudal de recirculación es a menudo una función del propio sistema y otras condiciones deseadas del proceso. Para el sistema descrito anteriormente, la relación del caudal de recirculación al caudal de carga de alimentación entrante (relación de recirculación) debería de mantenerse generalmente en el intervalo de alrededor de 20:1 a alrededor de 50:1, deseablemente en el intervalo de alrededor de 25:1 a alrededor de 40:1, e idealmente en el intervalo de alrededor de 28:1 a alrededor de 35:1. En particular, además de provocar turbulencia y proporcionar un coeficiente apropiado de transferencia de calor, el caudal de recirculación de la mezcla de reacción debería ser suficiente para mantener las concentraciones de los ingredientes allí esencialmente constantes, y/o para minimizar gradientes de temperatura en la mezcla de reacción circulante, con lo que se establecen y se mantienen en el reactor condiciones esencialmente isoterma.

Como se menciona anteriormente, las relaciones de recirculación pueden estar generalmente en el intervalo de alrededor de 20:1 a alrededor de 50:1 cuando el producto deseado es PIB muy reactivo. Relaciones de recirculación más elevadas incrementan el grado de mezclamiento, y el reactor se aproxima a una operación isoterma, conduciendo a distribuciones más estrechas del polímero. Relaciones más bajas de recirculación disminuyen la cantidad de mezclamiento en el reactor, y, como resultado, hay una mayor discrepancia en los perfiles de temperatura. A medida que la relación de recirculación se aproxima a cero, las ecuaciones de diseño para el reactor se reducen a aquellas para un modelo de reactor de flujo pistón. Por otro lado, a medida que la relación de recirculación se aproxima a infinito, las ecuaciones del modelo se reducen a aquellas para un CSTR. Cuando se logran condiciones de CSTR, tanto la temperatura como la composición permanecen constantes, y la composición de la corriente de producto que abandona el reactor es idéntica a la composición de la mezcla de reacción que se recircula en el reactor.

No es necesario decir que, después de que se ha establecido en el reactor una operación de estado estacionario o casi de estado estacionario, a medida que la carga de alimentación entra en el sistema, se empuja fuera del bucle del reactor un volumen igual de producto. En condiciones de CSTR, el punto en el que la corriente de producto se extrae es independiente de la geometría del reactor. Sin embargo, la parte superior de la tercera pasada se escogió para esta realización particular de la invención de forma que se pueda purgar convenientemente cualquier especie no condensable o aire en el reactor en la puesta en marcha. También, se prefiere que el punto de extracción sea tan lejos como sea posible del punto en el que se introduce carga de alimentación reciente en el sistema, sólo para estar seguros de que las condiciones en el reactor han logrado una operación de estado estacionario, y por lo tanto son tan estables como sea posible.

Cuando PIB muy reactivo es el producto deseado, la carga de alimentación que entra al sistema a través de la línea 15 puede ser cualquier corriente que contenga isobutileno, tal como, pero sin limitarse a, concentrado de isobutileno, efluente deshidro, o una corriente de raff 1 típica. Estos materiales se describen respectivamente a continuación en las Tablas 1, 2 y 3.

TABLA 1 - Concentrado de isobutileno

<u>Ingrediente</u>	<u>% en Peso</u>
componente de C ₃	0,00
l-butano	6,41
n-butano	1,68
1-buteno	1,30
l-buteno	89,19
trans-2-buteno	0,83

cis-2-buteno	0,38
1,3-butadieno	0,21

TABLA 2 – Efluente Deshidro

<u>Ingrediente</u>	<u>% en Peso</u>
componentes de C ₃	0,38
I-butano	43,07
n-butano	1,29
1-buteno	0,81
I-buteno	52,58
trans-2-buteno	0,98
cis-2-buteno	0,69
1,3-butadieno	0,20

TABLA 3 - Raff-1

<u>Ingrediente</u>	<u>% en Peso</u>
componentes de C ₃	0,57
I-butano	4,42
n-butano	16,15
1-buteno	37,22
I-buteno	30,01
trans-2-buteno	8,38
cis-2-buteno	2,27
1,3-butadieno	0,37
MTBE	0,61

5 Para economías comercial y del proceso, el contenido de isobutileno de la carga de alimentación generalmente debería de ser al menos alrededor de 30% en peso, comprendiendo el resto uno o más diluyentes hidrocarbonados no reactivos, preferiblemente alcano.

10 El producto deseado es un poliisobutileno muy reactivo de peso molecular relativamente bajo. De este modo, el poliisobutileno que abandona el reactor por medio de la línea 55 debería tener un peso molecular medio que es menor que alrededor de 10.000. Hablando de forma general, el isobutileno producido debería tener un peso molecular medio en el intervalo de alrededor de 500 a alrededor de 5000, deseablemente de alrededor de 600 a alrededor de 4000, preferiblemente de alrededor de 700 a alrededor de 3000, incluso más preferiblemente de alrededor de 800 a alrededor de 2000, e idealmente de alrededor de 950 a alrededor de 1050. Controlando con cuidado los diversos parámetros del proceso, incluso puede ser posible producir un producto en el que el peso molecular medio es consistente y con cierto número deseado, por ejemplo 1000.

15 La polidispersidad del PIB también puede ser importante. El término polidispersidad se refiere a la distribución de pesos moleculares en un producto polimérico dado, y generalmente se define como la relación del peso molecular de la molécula de peso molecular más elevado al peso molecular de la molécula de peso molecular más bajo. La polidispersidad se puede controlar manteniendo cuidadosamente las concentraciones constantes de monómeros y

5 las condiciones isotermas en la mezcla de reacción. Hablando de forma general, es deseable que la polidispersidad sea tan baja como sea posible a fin de disminuir el contenido de poliisobutilenos de pesos moleculares relativamente bajos o altos indeseados en el producto, y de este modo mejorar la calidad de este último. Siguiendo los conceptos y principios de la presente invención, se ha encontrado que la polidispersidad del producto se puede controlar en no más de alrededor de 2,0. Preferiblemente, mediante el uso de la invención, se puede lograr una polidispersidad de no más de alrededor de 1,65. Incluso más deseablemente, la polidispersidad se puede controlar para que esté dentro del intervalo de alrededor de 1,3 a alrededor de 1,5.

10 El producto de poliisobutileno obtenido mediante el uso de la presente invención debería tener generalmente un contenido de insaturación terminal (vinilidénica) de al menos alrededor de 70%. Es decir, al menos alrededor de 70% de los dobles enlaces que quedan en el producto polimerizado deberían estar preferiblemente en una posición terminal. De forma ideal, el contenido de vinilideno debería ser no menor que alrededor de 80%, o incluso mayor. Sin embargo, el contenido de vinilideno está relacionado indirectamente con las velocidades de conversión. Es decir, cuanto mayor es la velocidad de conversión, menor el contenido de vinilideno. Además, el contenido de vinilideno está directamente relacionado de la misma manera con el peso molecular. En consecuencia, en cada proceso se requiere un balance entre el peso molecular, la velocidad de conversión y el contenido de vinilideno.

EJEMPLO 1

20 Usando los principios y conceptos de la invención, se usó un reactor, tal como el reactor ilustrado en la Figura 1, para producir un poliisobutileno muy reactivo, de bajo peso molecular. La carga de alimentación fue esencialmente la misma que la mostrada más arriba en la Tabla 1, y el refrigerante que se hizo circular en el lado de la carcasa del reactor fue una mezcla de 35% en peso de metanol y 65% en peso de agua. La temperatura de entrada del refrigerante fue 32°F. Se usó un catalizador de complejo 1:1 de BF₃/metanol. Todos los datos y dimensiones del reactor pertinentes se exponen a continuación en la Tabla 4.

TABLA 4

Caudal de la carga de alimentación	1,7 gpm
Caudal de recirculación	50 gpm
Densidad de la carga de alimentación	5 lb/gal
Conversión	63% en peso
Concentración de isobutileno en la carga de alimentación	92% en peso
ΔH de la reacción	398 Btu/lb
μ de la mezcla de reacción	4,5 cP = 0,0030 lb/ft segundos
Cp de la mezcla de reacción	0,46 Btu/lb °F.
Densidad efectiva de la reacción	44,9 lb/ft ³
Conductividad térmica	0,075 Btu/h ft °F.
Volumen total del sistema de recirculación del reactor	390,2 in ³
Tiempo de residencia	59,6 segundos
Velocidad lineal dentro de los tubos	9,3 ft/s
Número de Reynolds	3180
Área superficial de los tubos	23,6 ft ²
Calor generado	1961 Btu/min.
ΔT _{lm}	37,3 °F.
Flujo de calor	83,2 Btu/min. ft ²
U	133,7 Btu/min. ft ² °F.
Cp del refrigerante	0,86 Btu/lb °F.

Densidad del refrigerante	7,70 lb/gal
Caudal del refrigerante	39,3 gpm
ΔT del refrigerante	8,0°F.
Calor eliminado	2074 Btu/min.

La composición del producto así obtenido es como se expone a continuación en la Tabla 5.

**TABLA 5 – Producto de Poliisobutileno
Bruto**

<u>Ingrediente</u>	<u>% en peso</u>
componentes de C ₃	0,00
I-butano	6,41
n-butano	1,68
1-buteno	1,30
I-buteno	33,00
trans-2-buteno	0,83
cis-2-buteno	0,38
1,3-butadieno	0,21
poliisobutileno	56,19

5 Nuevamente se ha de señalar que uno de los objetivos principales según la invención es proporcionar un caudal a través del reactor y otros parámetros de manera que la mezcla de reacción esté en un estado generalmente constante de flujo turbulento durante la reacción. El flujo turbulento da como resultado un aumento de dos veces el proceso global. En primer lugar, el flujo turbulento da como resultado el entremezclamiento íntimo de los contenidos del reactor para potenciar la cinética de la reacción. En segundo lugar, el flujo turbulento da como resultado una potenciación del coeficiente de transferencia de calor en el lado de los tubos, para mejorar de ese modo la eliminación del calor de la reacción. Estos resultados se pueden lograr llevando a cabo la reacción en el lado de los tubos de un reactor de intercambiador de calor de carcasa y tubos, y haciendo circular un refrigerante en el lado de la carcasa.

15 La descripción anterior se refiere a la metodología que permite que se lleve a cabo la reacción de polimerización de PIB a mayores temperaturas y menores tiempos de residencia que los procesos actuales. Según esta realización de la presente invención, se puede usar un sistema catalítico de BF₃ estable (BF₃/metanol). Además, ventajosamente se emplea una configuración de reactor de bucle turbulento mejorada que incluye un intercambiador de calor para efectuar la eliminación de calor simultánea. El flujo turbulento también permite el mezclamiento íntimo del sistema de reacción de dos fases.

20 Además de PIB muy reactivo, el proceso de la invención proporciona un proceso mejorado para preparar oligómeros y polímeros de peso molecular más elevado a partir de precursores olefínicos. En general, el proceso de la invención se puede usar para producir PIB convencional, oligómeros de bajo peso molecular de olefinas ramificadas, preferiblemente isobutileno, oligómeros y polímeros de mayor peso molecular de alfa-olefinas de C₃-C₁₅ lineales, y oligómeros y polímeros de mayor peso molecular de olefinas no alfa reactivas de C₄-C₁₅. Según este aspecto de la invención, y particularmente cuando el producto deseado es un oligómero de peso molecular relativamente bajo (<350, y quizás incluso <250), el complejo catalítico es deseablemente estable, incluso a las temperaturas de reacción relativamente más elevadas necesarias para la producción de productos olefínicos oligoméricos.

30 Más abajo se exponen ejemplos de procesos para la producción de oligómeros de peso molecular relativamente bajo de componentes monoméricos olefínicos. En estos ejemplos, se utiliza ventajosamente un reactor de bucle como se ilustra en la FIG. 2. Como se ilustra en la FIG. 2, el reactor 100 puede consistir en un único tubo 102 rodeado por una carcasa 104 del intercambiador de calor. En todos los otros aspectos esenciales, el sistema de recirculación puede ser preferiblemente el mismo que el descrito en relación con el reactor 10 de la FIG. 1, excepto

que se proporciona una línea 106 de recirculación para devolver la mezcla residual recirculante desde la parte superior del tubo 102 del reactor a la línea 20 de succión de la bomba. La línea 55 de salida está conectada directamente a la línea 106 de recirculación como se muestra.

EJEMPLO 2

- 5 Se introduce una corriente que contiene 2,19% en peso de isobutano, 61,5% en peso de n-butano, 0,64% en peso de 1-buteno, 28,18% en peso de trans-2-buteno y 7,49% en peso de cis-2-buteno (35,66% en peso de 2-buteno) en un sistema de reactor de bucle de la FIG. 2 vía la línea 15 de alimentación a un caudal de 156 ml/min. (93,6 g/min.). Se alimenta al reactor un complejo catalítico que contiene complejo de BF₃/metanol (un mol de BF₃ a un mol de metanol) a un caudal de 8 ml/min. (10,4 g/min.). La temperatura de la reacción se mantiene constante a 90°F. Todos los datos y dimensiones pertinentes del reactor se exponen más abajo en la Tabla 6. El efluente del reactor sale por la parte superior del bucle de reacción vía la línea 55, y se alimenta a un decantador (no mostrado) en el que preferiblemente el catalizador se separa de la capa orgánica. Entonces, una porción del catalizador se puede devolver nuevamente al reactor, reduciendo la cantidad de catalizador reciente requerido. El producto que sale de la parte superior del decantador se mezcla con NH₄OH para paralizar cualquier catalizador que quede en la fase orgánica, y se envía a un segundo decantador. Los productos se lavan dos veces más con agua, y se decantan para eliminar las últimas trazas de catalizador. La composición de producto oligomérico se da en la Tabla 7.

TABLA 6

Caudal de HC	0,0412	gpm
Caudal alrededor de la bomba	1,5	gpm
Densidad de HC	5	lb/gal
% de Conversión	51	% en peso
% de 2-buteno en carga de alimentación	36,55	% en peso
ΔH_{rxn}	318	Btu/lb
μ	0,6	cP = 0,0004 lb/ft-s
Cp	0,46	Btu/lb-°F
OD del reactor	0,375	In
Grosor de las paredes del reactor	0,035	In
ID del Reactor	0,305	In
Longitud del reactor	10,5	Ft
Volumen del reactor	9,2	In ³
n° de tubos	1	
n° de pasadas	1	
Tiempo de residencia	58,02	segundos
Velocidad lineal	6,59	ft/s
Área superficial	1,03	ft ²
Calor generado	12,2	Btu/min.
ΔT_{lm}	3,0	°F
Flujo de calor	11,8	Btu/min.-ft ²
U	237,0	Btu/hr-ft ² -°F
Re	15531	

TABLA 7

C ₈	7,9% en peso
C ₁₂	29,8% en peso
C ₁₆	35,9% en peso
C ₂₀	16,1% en peso
C ₂₀₊	10,3% en peso

EJEMPLO 3

5 Se alimentó en el reactor de bucle de la FIG. 2 una corriente que contiene 94,0% en peso de 1-deceno y 6,0% en peso de isómeros de C₁₀, a un caudal de 10 ml/min. (7,4 g/min.). Se alimentó al reactor un complejo catalítico que contiene complejo de BF₃/metanol (un mol de BF₃ a un mol de metanol), a un caudal de 1 ml/min. (1,3 g/min.). La reacción se mantuvo a una temperatura constante de 70°F. Todos los datos y dimensiones pertinentes del reactor dan en la Tabla 8. Tanto el montaje del reactor como las etapas de eliminación del catalizador aguas abajo son idénticos al Ejemplo 2. La corriente de producto contenía alrededor de 59,8% en peso de oligómeros de C₂₀, y alrededor de 40,2% en peso de oligómeros de C₃₀.

TABLA 8

Caudal de HC	0,00264	gpm
Caudal alrededor de la bomba	1,5	gpm
Densidad de HC	6,2	lb/gal
% de Conversión	90	% en peso
% de 1-deceno en carga de alimentación	94	% en peso
ΔH_{rxn}	318	Btu/lb
μ	1,2	cP = 0.0008 lb/ft s
Cp	0,50	Btu/lb°F
OD del reactor	0,375	in
Grosor de las paredes del reactor	0,035	in
ID del reactor	0,305	in
Longitud del reactor	10,5	ft
Volumen del reactor	9,2	ln ³
n° de tubos	1	
n° de pasadas	1	
Tiempo de residencia	905,13	segundos
Velocidad lineal	6,59	Ft/s
Área superficial	1,03	ft ²
Calor generado	4,4	Btu/min.
ΔT_{lm}	1,2	°F
Flujo de calor	4,3	Btu/min-ft ²
U	213,2	Btu/hr-ft ² -°F

5 Como se puede observar a partir de los ejemplos anteriores, la invención proporciona un proceso para preparar un producto poliolefínico que tiene propiedades preseleccionadas. Según la invención, el proceso emplea ventajosamente un complejo estable de BF_3 y un agente complejante para el mismo. La mezcla de reacción residual en la zona de reacción se recircula a una velocidad de recirculación suficiente para provocar el entremezclamiento íntimo de la mezcla de reacción. La velocidad es también tal que se elimina de la mezcla de reacción el calor de reacción a una velocidad calculada para proporcionar una temperatura sustancialmente constante de la reacción en la mezcla de reacción a la vez que la misma se recircula en la zona de reacción. La introducción de la carga de alimentación y la extracción de la corriente de producto se controlan de manera que el tiempo de residencia de los componentes olefínicos que sufren polimerización en la zona de reacción es apropiada para la producción del producto poliolefínico deseado.

10 Aunque el texto y ejemplos anteriores se han centrado en procesos en los que se incluye un único monómero en la carga de alimentación, será manifiesto para los habituales en la técnica de polimerización de olefinas que, según los principios y conceptos de la presente invención, la carga de alimentación puede incluir deseablemente, de vez en cuando, dos o más monómeros para producir productos copoliméricos útiles.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de polimerización en fase líquida para preparar poliisobutileno muy reactivo, de bajo peso molecular, comprendiendo dicho proceso: proporcionar una carga de alimentación que comprende isobutileno; proporcionar una composición catalítica que comprende un complejo de BF_3 y un alcohol primario de C_1 a C_8 ; introducir dicha carga de alimentación y dicha composición catalítica en una mezcla de reacción residual en una zona de reacción; entremezclar íntimamente dicha mezcla de reacción residual, dicha carga de alimentación y dicha composición catalítica para presentar una mezcla de reacción íntimamente entremezclada en dicha zona de reacción; mantener la mezcla de reacción íntimamente entremezclada en su condición de entremezclamiento íntimo, y mantenerla a una temperatura de al menos alrededor de 0°C mientras que la misma está en dicha zona de reacción, para provocar de ese modo que el isobutileno en ella sufra polimerización para formar dicho poliisobutileno; extraer una corriente de producto que comprende poliisobutileno muy reactivo de bajo peso molecular procedente de dicha zona de reacción; y controlar la introducción de dicha carga de alimentación en dicha zona de reacción y la extracción de dicha corriente de producto de la zona de reacción de manera que el tiempo de residencia del isobutileno que sufre polimerización en la zona de reacción es menor que 4 minutos.
2. Un proceso de polimerización en fase líquida como se expone en la reivindicación 1, en el que dicho poliisobutileno tiene un peso molecular medio en el intervalo de alrededor de 500 a alrededor de 5000 y un contenido de vinilideno de al menos 70%, dicha composición catalítica comprende un complejo de BF_3 y un alcohol primario de C_1 a C_8 , en el que la relación de dicho BF_3 a dicho alcohol en dicho complejo está en el intervalo de alrededor de 0,5:1 a alrededor de 1:1, y la cantidad de complejo catalítico introducido en dicha zona de reacción se controla de manera que se introduzcan alrededor de 0,1 a alrededor de 10 milimoles de BF_3 por cada mol de isobutileno introducido en dicha carga de alimentación.
3. Un proceso de polimerización en fase líquida como se expone en la reivindicación 1, en el que dicho poliisobutileno tiene un peso molecular medio en el intervalo de alrededor de 950 a alrededor de 1050, una polidispersidad en el intervalo de alrededor de 1,3 a 1,5, y un contenido de vinilideno de al menos alrededor de 80%, dicha carga de alimentación comprende al menos alrededor de 40% en peso de isobutileno, dicha composición catalítica comprende un complejo de BF_3 y metanol en el que la relación de dicho BF_3 a dicho metanol está en el intervalo de alrededor de 0,5:1 a alrededor de 1:1, la cantidad de complejo catalítico introducido en dicha zona de reacción se controla de manera que se introducen alrededor de 0,5 a alrededor de 2 milimoles de BF_3 por cada mol de isobutileno introducido en dicha carga de alimentación, y la introducción de dicha carga de alimentación en dicha zona de reacción y la extracción de dicha corriente de producto de la zona de reacción se controlan de manera que el tiempo de residencia del isobutileno que sufre polimerización en la zona de reacción está en el intervalo inclusivo de alrededor de 45 a alrededor de 90 segundos.
4. Un proceso como se expone en la reivindicación 1, 2 ó 3, en el que dicho entremezclamiento íntimo de dicha mezcla de reacción residual, dicha carga de alimentación y dicha composición catalítica se logra recirculando los mismos en dicha zona de reacción.
5. Un proceso como se expone en la reivindicación 1, 2, 3 ó 4, en el que dicha zona de reacción comprende un reactor de bucle en el que la mezcla de reacción se recircula de forma continua a un primer caudal volumétrico, y dicha carga de alimentación y dicha composición catalítica se introducen de forma continua a un segundo caudal volumétrico combinado.
6. Un proceso como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende además añadir un material desactivador capaz de desactivar el catalizador a la corriente de producto extraída.
7. Un proceso como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la velocidad de recirculación en dicha zona de reacción es tal que se mantiene en ella un número de Reynolds de al menos alrededor de 2000.
8. Un proceso como se expone en la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho alcohol comprende metanol.
9. Un proceso como se expone en la reivindicación 1, en el que dicho agente complejante comprende un glicol.
10. Un proceso como se expone en la reivindicación 9, en el que dicho agente complejante comprende etilenglicol.
11. Un proceso como se expone en la reivindicación 1, en el que la relación molar de BF_3 a agente complejante en dicho complejo oscila desde aproximadamente 0,5:1 hasta aproximadamente 1:1.
12. Un proceso como se expone en la reivindicación 1, en el que dicha carga de alimentación y dicha composición catalítica se premezclan e introducen en la zona de reacción juntas como una única corriente.
13. Un proceso como se expone en la reivindicación 1, en el que dicha carga de alimentación y dicha composición catalítica se introducen separadamente en la zona de reacción como dos corrientes.

14. Un proceso como se expone en la reivindicación 1, en el que dicha carga de alimentación comprende al menos 30% en peso de dicho isobutileno.
15. Un proceso como se expone en la reivindicación 1, en el que dicho producto poliolefínico tiene un peso molecular que oscila desde alrededor de 250 hasta alrededor de 5000.
- 5 16. Un proceso como se expone en la reivindicación 1, en el que dicho poliisobutileno tiene un contenido de vinilideno de al menos 50%.
17. Un proceso como se expone en la reivindicación 1, en el que dicha carga de alimentación líquida comprende una corriente raff-1.
18. Un proceso como se expone en la reivindicación 1, en el que dicha carga de alimentación comprende un concentrado de isobutileno.
- 10 19. Un proceso como se expone en la reivindicación 1, en el que dicha carga de alimentación comprende un efluente deshidro.
20. Un proceso como se expone en la reivindicación 1, en el que dicho tiempo de residencia no es mayor que 3 minutos.
- 15 21. Un proceso como se expone en la reivindicación 20, en el que dicho tiempo de residencia no es mayor que 2 minutos.
22. Un proceso como se expone en la reivindicación 21, en el que dicho tiempo de residencia no es mayor que 1 minuto.
- 20 23. Un proceso como se expone en la reivindicación 1, en el que la relación molar de BF_3 a agente complejante en dicho complejo es aproximadamente 1:1.
24. Un proceso como se expone en la reivindicación 1, en el que la relación molar de BF_3 a agente complejante en dicho complejo es aproximadamente 0,75:1.
25. Un proceso como se expone en la reivindicación 1, en el que la polidispersidad de dicho poliisobutileno no es mayor que alrededor de 2,0.
- 25 26. Un proceso como se expone en la reivindicación 25, en el que la polidispersidad de dicho poliisobutileno no es mayor que alrededor de 1,65.
27. Un proceso como se expone en la reivindicación 7, en el que se mantiene un flujo turbulento en dicha zona de reacción.
28. Un proceso como se expone en la reivindicación 5, en el que dicha zona de reacción comprende un lado de tubos y un intercambiador de calor de carcasa y tubos.
- 30 29. Un proceso como se expone en la reivindicación 1 ó 28, en el que se mantiene en dicha zona de reacción una U de al menos alrededor de 50 Btu/min. ft² °F. (5,12 W/M² °C).
30. Un proceso como se expone en la reivindicación 1 ó 28, en el que dicho calor de reacción se elimina simultáneamente con su generación mediante la circulación de un refrigerante en el lado de la carcasa del intercambiador.
- 35 31. Un proceso como se expone en la reivindicación 1, en el que la polidispersidad está en el intervalo de alrededor de 1,3 a alrededor de 1,5.
32. Un proceso como se expone en la reivindicación 1, en el que se introduce un modificador catalítico en dicha mezcla de reacción residual en dicha zona de reacción separadamente de dicha composición catalítica.
- 40 33. Un proceso como se expone en la reivindicación 32, en el que dicho modificador catalítico comprende esencialmente la misma composición que dicho agente complejante.
34. Un proceso como se expone en la reivindicación 33, en el que dicho agente complejante catalítico y dicho modificador catalítico comprenden cada uno metanol.
35. Un sistema de reacción para la polimerización olefínica, que comprende:
- 45 un reactor (10; 100) que define una zona de reacción y que incluye una entrada para la mezcla de reacción de polimerización olefínica y una salida para la mezcla de reacción de polimerización olefínica, estando la entrada y la

salida en comunicación fluida con dicha zona, estando dicho reactor adaptado y dispuesto para facilitar el conducto en dicha zona de una reacción de polimerización olefínica exotérmica en dicha mezcla de reacción de polimerización olefínica en presencia de una composición catalítica que comprende un catalizador y un modificador catalítico;

estando el reactor incluido en un sistema de recirculación del reactor;

- 5 una tubería (15) para la introducción de una carga de alimentación que contiene olefina al sistema de circulación de reacción; y una línea (55) de salida para la extracción de una corriente de producto que comprende una poliolefina a partir del sistema de circulación del reactor;

10 incluyendo el sistema de circulación del reactor una bomba (25) de circulación dispuesta para hacer circular dicha mezcla de reacción en dicha zona a un caudal que es independiente de la velocidad de introducción de la carga de alimentación que contiene olefina en dicha zona;

una línea (30) de composición catalítica en comunicación con el sistema de circulación del reactor, para la introducción de una composición catalítica en la mezcla de reacción

15 al menos una línea (16) de modificador catalítico en comunicación fluida con el sistema de circulación del reactor, para la introducción de un modificador catalítico en la mezcla de reacción independientemente de la introducción de la composición catalítica en la mezcla de reacción.

36. Un sistema de reactor según la reivindicación 35, en el que dicha línea (30) de composición catalítica está en una localización diferente de la línea (16) del modificador catalítico.

37. Un sistema de reactor según la reivindicación 35 ó 36, en el que dicha línea (30) de composición catalítica está conectada a una tubería que es parte del sistema de circulación del reactor.

- 20 38. Un método para llevar a cabo una reacción de polimerización olefínica, que comprende:

recircular una mezcla de reacción de polimerización olefínica en una zona de reacción de un reactor (10; 100);

introducir una carga de alimentación que contiene olefina en dicha mezcla de reacción de polimerización olefínica recirculada, recirculándose dicha mezcla de reacción de polimerización olefínica a un caudal que es independiente de la velocidad de introducción de dicha carga de alimentación en dicha zona;

- 25 introducir una composición de complejo catalítico que comprende un catalizador y un agente complejante del catalizador en dicha mezcla de reacción;

someter dicha mezcla de reacción de polimerización a condiciones de reacción de polimerización olefínica isotérmicas en dicha zona en presencia de dicha composición catalítica;

- 30 introducir un modificador catalítico en dicha mezcla de reacción de polimerización olefínica recirculante, independientemente de la introducción de la composición del complejo catalítico en dicha zona; y

extraer de dicha zona de reacción una corriente de producto que comprende una poliolefina.

39. Un método como se expone en la reivindicación 38, en el que dicha olefina comprende isobutileno, y dicha poliolefina comprende poliisobutileno.

40. Un método como se expone en la reivindicación 38 ó 39, en el que dicho catalizador comprende BF_3 .

- 35 41. Un método como se expone en la reivindicación 38 ó 39, en el que dicha zona de reacción comprende un reactor de bucle en el que la mezcla de reacción se recircula continuamente a un primer caudal volumétrico, y dicha carga de alimentación y dicha composición catalítica se introducen continuamente a un segundo caudal volumétrico combinado.

- 40 42. Un método como se expone en la reivindicación 38 ó 39, en el que dicho agente complejante comprende metanol.

43. Un método como se expone en la reivindicación 42, en el que dicho modificador catalítico comprende metanol.

44. Un método como se expone en la reivindicación 38 ó 39, en el que dicha composición catalítica de la mezcla de reacción entremezclada íntimamente se mantiene a una temperatura de al menos alrededor de 0°C mientras que la misma está en dicha zona de reacción.

- 45 45. Un método como se expone en la reivindicación 38, 39 ó 44, que incluye controlar la introducción de dicha carga de alimentación en dicha zona de reacción y la retirada de dicha corriente de producto de la zona de reacción, de manera que el tiempo de residencia de las olefinas que sufren polimerización en la zona de reacción no es mayor

que alrededor de 4 minutos.

- 5 46. Un método como se expone en la reivindicación 45, en el que la introducción de dicha carga de alimentación en dicha zona de reacción y la extracción de dicha corriente de producto de la zona de reacción se controlan de manera que el tiempo de residencia de la olefina que sufre polimerización en la zona de reacción no es mayor que alrededor de 3 minutos.
- 10 47. Un proceso de polimerización en fase líquida para preparar un producto poliolefínico que tiene propiedades preseleccionadas, comprendiendo dicho proceso proporcionar una carga de alimentación líquida que comprende al menos un componente olefínico; proporcionar una composición catalítica que comprende un complejo de BF_3 y un agente complejante para el mismo, comprendiendo dicho agente complejante un glicol o un alcohol alifático que tiene un grupo hidroxilo primario y ningún hidrógeno en el átomo de carbono beta, siendo dicho complejo estable a las temperaturas necesarias para producir dicho producto poliolefínico; introducir dicha carga de alimentación y dicha composición catalítica en una mezcla de reacción residual en una zona de reacción de un reactor de bucle; entremezclar íntimamente la mezcla de reacción residual, la carga de alimentación y la composición catalítica recirculando los mismos en dicha zona para presentar de este modo una mezcla de reacción recirculante, entremezclada íntimamente, de la mezcla de reacción residual, la carga de alimentación y la composición catalítica;
- 15 mantener la mezcla de reacción recirculante entremezclada íntimamente en su condición de entremezclamiento íntimo, y eliminar calor de la reacción a partir de la mezcla de reacción a medida que se genera para proporcionar de ese modo una temperatura constante de la reacción en la mezcla de reacción mientras que la misma se recircula en dicha zona de reacción, estando dicha temperatura constante de reacción a un nivel apropiado para provocar que los componentes olefínicos introducidos en dicha carga de alimentación sufran polimerización para formar dicho producto poliolefínico en presencia de dicha composición catalítica; extraer una corriente de producto que comprende producto poliolefínico y composición catalítica de dicha zona de reacción; y controlar la introducción de dicha carga de alimentación en dicha zona de reacción y la extracción de dicha corriente de producto desde la zona de reacción de manera que el tiempo de residencia de los componentes olefínicos que sufren la polimerización en la zona de reacción es apropiado para la producción de dicho producto poliolefínico.
- 20 48. Un proceso como se expone en la reivindicación 47, que comprende además añadir un material desactivador capaz de desactivar el catalizador en la corriente de producto extraída.
49. Un proceso como se expone en la reivindicación 47 ó 48, en el que la velocidad de recirculación en dicha zona de reacción es tal que se mantenga en ella un número de Reynolds de al menos alrededor de 2000.
- 30 50. Un proceso como se expone en la reivindicación 47, en el que dicho tiempo de residencia no es mayor que alrededor de 4 minutos.
51. Un proceso como se expone en la reivindicación 47, en el que dicho agente complejante comprende un alcohol.
52. Un proceso como se expone en la reivindicación 51, en el que dicho agente complejante comprende un alcohol de C_1 - C_8 .
- 35 53. Un proceso como se expone en la reivindicación 52, en el que dicho alcohol comprende metanol.
54. Un proceso como se expone en la reivindicación 47, en el que dicho agente complejante comprende un glicol.
55. Un proceso como se expone en la reivindicación 54, en el que dicho agente complejante comprende etilenglicol.
56. Un proceso como se expone en la reivindicación 47, en el que la relación molar de BF_3 a agente complejante en dicho complejo oscila desde aproximadamente 0,5:1 hasta aproximadamente 1:1.
- 40 57. Un proceso como se expone en la reivindicación 47, en el que dicha carga de alimentación y dicha composición catalítica se premezclan e introducen juntas en la zona de reacción como una única corriente.
58. Un proceso como se expone en la reivindicación 47, en el que dicha carga de alimentación y dicha composición catalítica se introducen separadamente en la zona de reacción como dos corrientes.
- 45 59. Un proceso como se expone en la reivindicación 47, en el que dicha carga de alimentación comprende al menos 30% en peso de dicho componente olefínico.
60. Un proceso como se expone en la reivindicación 47, en el que dicho producto poliolefínico tiene un peso molecular que oscila desde alrededor de 250 hasta alrededor de 5000.
61. Un proceso como se expone en la reivindicación 47, en el que el componente olefínico comprende isobutileno, y el producto poliolefínico comprende poliisobutileno.

62. Un proceso como se expone en la reivindicación 61, en el que dicho poliisobutileno tiene un contenido de vinilideno de al menos 50%.
63. Un proceso como se expone en la reivindicación 47, en el que el componente olefínico comprende una alfa-olefina lineal de C₃ a C₁₅.
- 5 64. Un proceso como se expone en la reivindicación 47, en el que el componente olefínico comprende una olefina no alfa de C₄ a C₁₅.
65. Un proceso como se expone en la reivindicación 61, en el que dicha carga de alimentación líquida comprende una corriente raff-1.
- 10 66. Un proceso como se expone en la reivindicación 61, en el que dicha carga de alimentación comprende un concentrado de isobutileno.
67. Un proceso como se expone en la reivindicación 61, en el que dicha carga de alimentación comprende un efluente deshidro.
68. Un proceso como se expone en la reivindicación 50, en el que dicho tiempo de residencia no es mayor que 3 minutos.
- 15 69. Un proceso como se expone en la reivindicación 68, en el que dicho tiempo de residencia no es mayor que 2 minutos.
70. Un proceso como se expone en la reivindicación 69, en el que dicho tiempo de residencia no es mayor que 1 minuto.
- 20 71. Un proceso como se expone en la reivindicación 47, en el que la relación molar de BF₃ a agente complejante en dicho complejo es aproximadamente 1:1.
72. Un proceso como se expone en la reivindicación 47, en el que la relación molar de BF₃ a agente complejante en dicho complejo es aproximadamente 0,75:1.
- 25 73. Un proceso como se expone en la reivindicación 47, en el que la mezcla de reacción se recircula continuamente a un primer caudal volumétrico, y dicha carga de alimentación y dicha composición catalítica se introducen continuamente a un segundo caudal volumétrico combinado.
74. Un proceso como se expone en la reivindicación 61, en el que la polidispersidad de dicho poliisobutileno no es mayor que alrededor de 2,0.
75. Un proceso como se expone en la reivindicación 74, en el que la polidispersidad de dicho poliisobutileno no es mayor que alrededor de 1,65.
- 30 76. Un proceso como se expone en la reivindicación 49, en el que se mantiene un flujo turbulento en dicha zona de reacción.
77. Un proceso como se expone en la reivindicación 47, en el que dicha zona de reacción comprende un lado de tubos de un intercambiador de calor de carcasa y tubos.
- 35 78. Un proceso como se expone en la reivindicación 47 ó 77, en el que se mantiene en dicha zona de reacción una U de al menos alrededor de 50 Btu/min. ft² °F. (5,12 W/M² °C).
79. Un proceso como se expone en la reivindicación 47 ó 77, en el que dicho calor de reacción se elimina simultáneamente con su generación mediante la circulación de un refrigerante en el lado de la carcasa del intercambiador.
- 40 80. Un proceso como se expone en la reivindicación 61, en el que la polidispersidad está en el intervalo de alrededor de 1,3 a alrededor de 1,5.
81. Un proceso como se expone en la reivindicación 47, en el que se introduce un modificador catalítico en dicha mezcla de reacción residual en dicha zona de reacción separadamente de dicha composición catalítica.
82. Un proceso como se expone en la reivindicación 81, en el que dicho modificador catalítico comprende esencialmente la misma composición que dicho agente complejante.
- 45 83. Un proceso como se expone en la reivindicación 82, en el que dicho agente complejante catalítico y dicho modificador catalítico comprenden cada uno metanol.

FIG. 1.

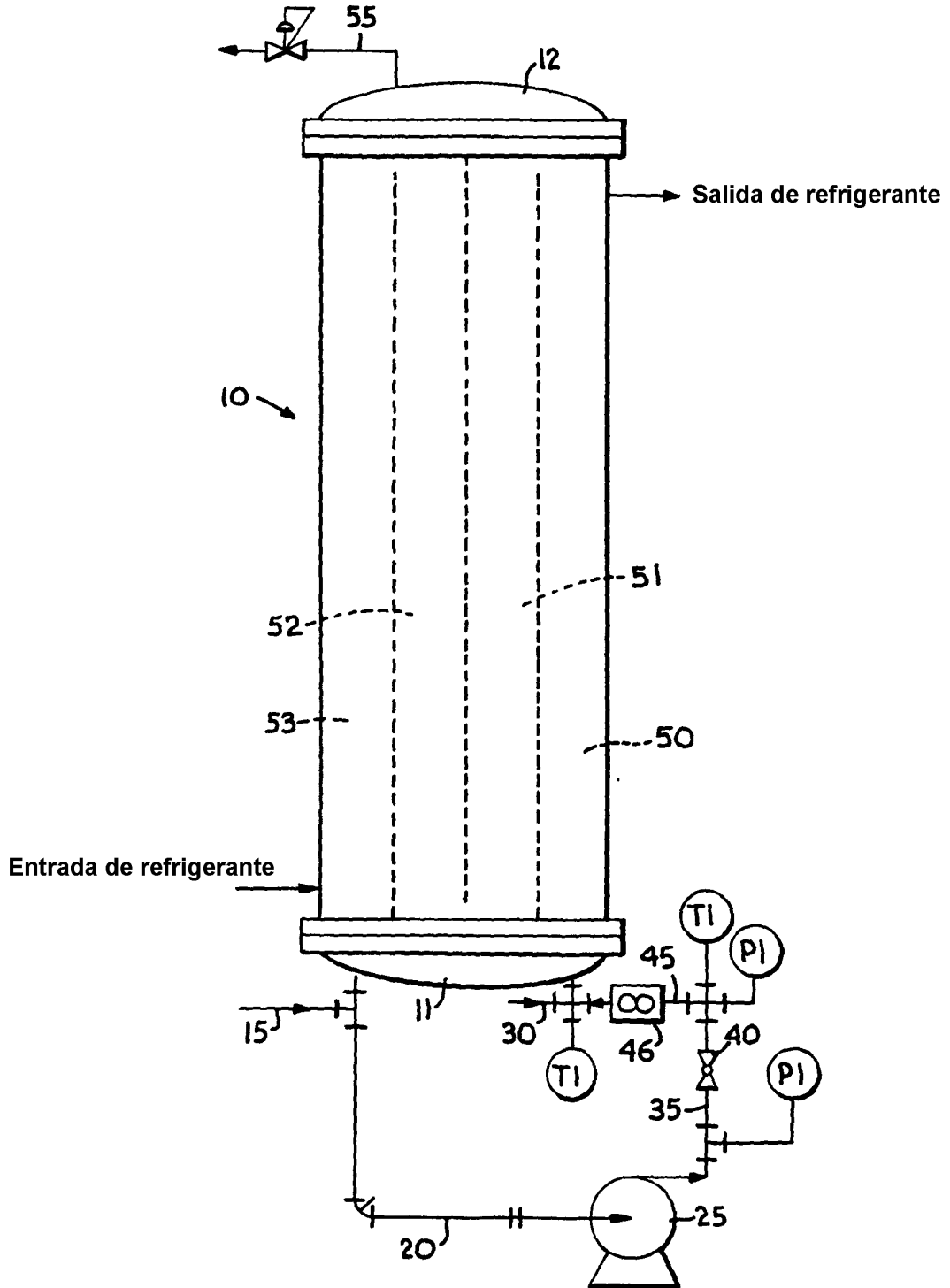


FIG. 2.

