

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 867**

51 Int. Cl.:
C08F 10/02 (2006.01)
C08F 2/14 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08846689 .1**
96 Fecha de presentación: **04.11.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2207817**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.07.2010**

54 Título: **Bloqueo reducido cuando se transfiere producto polimérico de un reactor a otro**

30 Prioridad:
05.11.2007 EP 07120021

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.04.2012

73 Titular/es:
**TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY
ZONE INDUSTRIELLE C
7181 SENEFFE (FELUY), BE**

72 Inventor/es:
**DEWACHTER, Daan;
SIRAUX, Daniel y
LEWALLE, André**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 378 867 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

Bloqueo reducido cuando se transfiere producto polimérico de un reactor a otro

5 La presente invención versa acerca del campo de la polimerización de olefinas en reactores de doble bucle y especialmente acerca de la polimerización de olefinas con sistemas de catalizadores muy activos. Da a conocer un procedimiento para reducir el bloqueo cuando se transfiere producto polimérico desde el primer bucle al segundo bucle de un reactor de doble bucle.

10 El polietileno (PE) se sintetiza por medio de la polimerización de monómeros de etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) y opcionalmente uno o más comonómeros. Debido a que el PE es barato, seguro, estable en la mayoría de entornos y es sencillo de ser procesado, es utilizado en muchas aplicaciones. Según sus propiedades, el polietileno está dividido normalmente en varios tipos, tales como, pero sin limitación, LDPE (polietileno de baja densidad), LLDPE (polietileno lineal de baja densidad), y HDPE (polietileno de alta densidad). Cada tipo de polietileno tiene distintas propiedades y características y, por lo tanto, es utilizado en distintas aplicaciones.

15 La polimerización de etileno se lleva a cabo habitualmente utilizando un monómero, un diluyente y un catalizador, y opcionalmente comonómeros e hidrógeno, en un reactor de bucle. Con frecuencia, se lleva a cabo bajo condiciones de suspensión espesa, en las que el producto polimérico consiste normalmente en partículas sólidas en suspensión en un diluyente. El contenido de suspensión espesa del reactor es hecho circular continuamente con una bomba para mantener una suspensión eficaz de las partículas sólidas de polímero en el diluyente líquido. El producto es descargado por medio de tramos de sedimentación, que operan en un principio por lotes. Se utiliza la sedimentación en los tramos para aumentar la concentración de sólidos de la suspensión espesa recuperada finalmente como suspensión espesa producto. Se descarga adicionalmente el producto en un depósito separador, a través de líneas de separación, en el que se separa y se recicla la mayor parte del diluyente y de los monómeros sin reaccionar. Las partículas poliméricas son secadas, se les añaden opcionalmente aditivos y finalmente se extrude y se granula el polímero.

25 Los sistemas de doble bucle son bastante deseables dado que ofrecen la posibilidad de preparar poliolefinas muy personalizadas al proporcionar distintas condiciones de polimerización en cada reactor, normalmente al cambiar la cantidad de hidrógeno y de comonómero de un reactor al otro. Además, los sistemas de doble bucle permiten un tiempo de estancia acumulado mucho mayor del catalizador en las zonas de reacción que los sistemas de un único bucle, mejorando de ese modo el rendimiento del catalizador. Se transfiere el producto polimérico del primer bucle al segundo bucle a través de una o varias líneas de transferencia. Debido a la naturaleza por lotes del procedimiento de descarga, y teniendo en cuenta los breves periodos de estancamiento, la velocidad media del material que circula en la línea de transferencia es inferior a 1 m/s; por lo tanto, existe una necesidad de evitar la sedimentación y la obstrucción debidas a la polimerización de monómeros residuales, especialmente cuando se utilizan sistemas de catalizadores muy activos, tales como metalocenos.

35 Por lo tanto, existe una necesidad de proporcionar un medio bien para acelerar la transferencia y/o bien para reducir la reactividad del catalizador dentro de la línea de transferencia.

Un objetivo de la presente invención es acelerar la transferencia de producto polimérico a través de la línea de transferencia.

También es un objetivo de la presente invención reducir el nivel de polimerización que se produce en los tramos de sedimentación y en la línea de transferencia.

40 También es un objetivo de la presente invención reducir el tiempo de estancia del polímero en los tramos de sedimentación.

Se satisface uno cualquiera de estos objetivos, al menos parcialmente, por medio de la presente invención.

45 En consecuencia, en la homopolimerización o copolimerización de etileno y de alfa-olefinas en un reactor de doble bucle de suspensión espesa, la presente invención proporciona un procedimiento para reducir la sedimentación y la obstrucción subsiguiente en la línea de transferencia de un reactor de bucle al otro, que comprende las etapas de:

- a) reducir la temperatura en el primer reactor para llevarla hasta una temperatura entre 5 y 7 °C inferior a la temperatura de hinchamiento; y
- b) aumentar la diferencia de presiones Δp entre los dos reactores hasta una Δp entre 100 kPa y 500 kPa y sincronizar las descargas del reactor como se describe en el documento EP-A- 1 803 498; y
- 50 c) reducir el tiempo de estancia en cada tramo de sedimentación del primer reactor hasta un periodo de tiempo, de forma que la polimerización llevada a cabo en los tramos de sedimentación no induzca un aumento de temperatura mayor que el margen definido en a); y

- d) ajustar la velocidad rotacional de la válvula de evacuación de producto ubicada en la salida de cada tramo de sedimentación hacia la línea de transferencia para eliminar todo el polímero sedimentado como se da a conocer en el documento EP-A-1 596 981.

5 La temperatura de hinchamiento utilizada aquí se describe completamente en la solicitud europea en tramitación como la presente nº EP07119993.9, página 9, línea 26 a página 10, línea 29 y en las reivindicaciones 1 a 10. Se calcula como una función de la concentración de comonomero y del peso molecular promedio en número del polímero. Además, tiene en cuenta el contenido de sólidos y la distribución del peso molecular de la resina.

Preferentemente, todas las características a) a d) están presentes para evitar la obstrucción en la línea de transferencia.

10 La Figura 1 representa dos reactores 100, 116 de un único bucle, que están interconectados en serie. Ambos reactores 100, 116 consisten en una pluralidad de tuberías interconectadas 104. Preferentemente, las secciones verticales de los segmentos 104 de tubería están dotadas de envueltas exteriores calefactoras 105. Se introducen los reactivos dentro de los reactores 100 por medio de la línea 107. Se puede inyectar catalizador, opcionalmente
15 junto con un cocatalizador o un agente de activación, en uno o ambos reactores 100 y 116 por medio del conducto 106. Se hace que la suspensión espesa de polimerización circule direccionalmente por todos los reactores 100, 116 de bucle como se ilustra mediante las flechas 108 por medio de una o más bombas, tales como una bomba 101 de flujo axial. Las bombas pueden estar alimentadas por un motor eléctrico 102. Las bombas pueden estar dotadas de un conjunto de impulsores giratorios 103. Los reactores 100, 116 están dotados, además, de uno o más tramos 109 de sedimentación conectados a las tuberías 104 de los reactores 100, 116. Preferentemente, los tramos 109 de
20 sedimentación están dotados de una válvula 110 de aislamiento. Además, los tramos de sedimentación pueden estar dotados de válvulas 111 de evacuación o de descarga de producto o pueden encontrarse en comunicación directa con la sección corriente abajo. Corriente abajo de la salida del tramo 109 de sedimentación del reactor 100, se proporciona una línea 112 de transferencia que permite transferir suspensión espesa polimérica asentada en los tramos 109 de sedimentación al otro reactor 116 a través de una entrada dotada opcionalmente con una válvula 115
25 de pistón. A lo largo de la línea 112 de transferencia, una válvula 114 de tres vías puede desviar el flujo a una zona de recuperación de producto si el reactor de múltiples bucles tiene que ser utilizado en una configuración paralela. Se puede retirar la suspensión espesa polimérica asentada en los tramos 109 de sedimentación del reactor por medio de una o más líneas 113 de recuperación del producto, por ejemplo hasta una zona de recuperación del producto.

30 De forma ventajosa, se mantiene la temperatura algunos grados centígrados por debajo de la temperatura de hinchamiento, normalmente entre 5 y 7 °C, preferentemente 6 °C. Se regulan las cantidades de hidrógeno, de descarga gaseosa y de hexeno para obtener las especificaciones deseadas del producto final. Es posible operar ambos reactores de bucle para proporcionar polímeros que tienen el mismo índice de fusión y la misma densidad.

35 La línea que conecta dos reactores de bucle está sometida a una diferencia de presiones dinámicas en la que la presión en el segundo reactor está controlada en tiempo real por las variaciones de presión en el primer reactor, para mantener una diferencia predeterminada de presiones. Este mecanismo se describe completamente en el documento EP-A-1 803 498. La diferencia de presiones entre los dos reactores de un reactor de doble bucle es normalmente de 50 kPa, pero se debe hacer notar que al final de cada descarga la diferencia de presiones entre los dos bucles puede ser mayor o igual que el valor diferencial de referencia. En la presente invención, se aumenta la
40 diferencia de presiones entre los dos reactores para que sea de al menos 100 kPa. Preferentemente, varía entre 100 y 250 kPa, más preferentemente entre 150 y 200 kPa. Esto garantiza un flujo mucho más eficaz cuando se transfiere el producto de un reactor al otro a través de la línea 112 de transferencia.

45 La sincronización de las descargas del reactor es como se describe en el documento EP-A- 1 803 498. Normalmente, se controla la presión mediante la interacción entre un valor de referencia y la descarga de los tramos. Cada vez que se alcanza el valor de referencia se descarga un tramo y, por consiguiente, la presión cae hasta un valor que es inferior al valor de referencia; esto es esencial para mantener un control de la presión. Si la caída de presión no es suficiente, existe un escenario para recuperar el control. Este tipo de control es necesario para relacionar la descarga del tramo, que es un procedimiento por lotes, con la polimerización en un reactor de bucle que es un procedimiento continuo. El valor de referencia del segundo reactor está relacionado directamente con el
50 valor de proceso del primer reactor, utilizando un sistema de control dinámico.

Se reduce el tiempo de estancia en los tramos de sedimentación. De hecho, los tramos de sedimentación no están dotados de envueltas exteriores y, por lo tanto, están sometidos a un calentamiento importante cuando se produce una polimerización no controlada antes de la descarga de producto sin reaccionar. El nivel de calentamiento no deseado puede ser estimado como una función de la variación de la reactividad del sistema catalizador provocada
55 por variaciones en la temperatura y en las concentraciones. Normalmente, el tiempo de estancia en un tramo de sedimentación es de 40 s. En la presente invención es reducido para ser como mucho de 30 s, preferentemente, como mucho, 20 s. Es posible estimar la cantidad de calentamiento provocado por la polimerización no deseada como una función del tiempo de estancia en los tramos de sedimentación. Por ejemplo, para un tiempo de estancia de 20 s, el aumento de temperatura es del orden de 6 °C para condiciones normales de operación. Se estima el

consumo de monómero dentro del tramo de sedimentación al medir la concentración de monómero del producto que sale del tramo. Normalmente, la concentración del monómero en la salida del reactor es entre un 5 y un 8% en peso. Se estima que su concentración en el reactor es de un 0,75% en peso más que la medida en la salida del reactor. En comparación, si el tiempo de estancia en el tramo de sedimentación fuese de 40 s, el aumento de temperatura sería del orden de 10 °C para condiciones similares de polimerización.

Se libera el producto polimérico del tramo de sedimentación a través de una válvula giratoria 111 de evacuación de producto ubicada en el extremo de cada tramo de sedimentación. La válvula puede ser bien una válvula giratoria de 180 ° o bien de 90 °. Se describe completamente este mecanismo en el documento EP-A-1596981. Permite que un carga de partículas fluya fuera del tramo de sedimentación, siendo operada la válvula de evacuación de producto por medio de un accionador de doble acción accionado neumáticamente que opera la válvula giratoria de evacuación de producto de 180°. Preferentemente, se gira la válvula a una velocidad de rotación que es suficiente como para permitir la evacuación completa de producto sedimentado. La velocidad típica de rotación es de 180 grados entre 1 y 2,5 s, preferentemente entre 1,5 y 2 s. El sistema neumático está regulado por un mecanismo que comprende válvulas neumáticas de control caracterizado porque las válvulas de control son válvulas de bola V. Preferentemente, las válvulas de control son válvulas de control automáticas.

La Figura 2 muestra la parte inferior de un tramo 22 de sedimentación, conectándolo una válvula 23 de evacuación de producto (PTO) al conducto 20. La válvula PTO es una válvula giratoria, estando controlada la rotación por medio de un mecanismo M.

Se abre periódicamente la válvula PTO 23 del tramo 22 de sedimentación, por lo que las partículas poliméricas presentes en el tramo 22 de sedimentación pasan al el conducto 20. El tiempo de apertura de la válvula PTO 23 está controlado estrechamente, para permitir que sustancialmente todas las partículas presentes en el tramo 22 de sedimentación pasen al interior del conducto 20, mientras que no salgan del reactor sustancialmente ningún monómero libre ni ningún diluyente libre.

Se utilizan dos tipos de válvulas PTO. La más común depende de una rotación de 180° de la parte móvil de la válvula, por lo que la válvula gira desde cerrada (0°) hasta abierta (90°), luego cerrada (180°) en una rotación suave continua; durante el siguiente ciclo, la válvula gira hacia atrás. También se utilizan las válvulas con una rotación de 90°, por lo que la parte móvil gira desde cerrada (0°) hasta abierta (90°), permanece en esta posición abierta durante algún tiempo y luego gira hacia atrás hasta cerrada (0°).

En general, las válvulas PTO están accionadas neumáticamente. En la Figura 3a puede verse que cada válvula PTO 23 está dotada de un accionador neumático 40 de doble acción, que controla la velocidad de rotación. En el caso de una rotación de 180°, la velocidad de rotación de la válvula PTO es particularmente importante: controla el tiempo durante en que permanece abierta.

El flujo de aire enviado al accionador neumático 40 de doble acción está dirigido por un sistema 45 de dos vías accionado por un solenoide. La Figura 3b muestra una posición del sistema 45, en la que el aire procedente del conducto 50 es enviado por medio del conducto 42 al interior del accionador 40, vuelve por medio del conducto 41 y sale a través del conducto 51. La Figura 3c muestra la otra posición del sistema 45, en la que el aire procedente del conducto 50 es enviado por medio del conducto 41 al interior del accionador 40, vuelve por medio del conducto 42 y sale a través del conducto 52.

Las válvulas 61 y 62 de control ajustan el flujo de salida de aire para controlar las válvulas PTO accionadas neumáticamente. Se proporciona un control independiente para cada una de las válvulas 61 y 62, en el caso de que la bola en la válvula PTO 23 no gire a la misma velocidad en ambas direcciones. Preferentemente, las válvulas 62 y 63 de control están controladas automáticamente.

Preferentemente, el sistema catalizador utilizado en la presente invención es muy activo. El sistema catalizador preferente está basado en un metaloceno o en un componente catalizador de Ziegler-Natta y en un agente de activación. Más preferentemente, es un sistema catalizador de metaloceno. Se puede utilizar cualquier componente catalizador de metaloceno conocido en la técnica.

Se describe un componente catalizador de metaloceno como un complejo de metal de transición que consiste en átomos metálicos unidos a uno o dos ligandos. En una realización preferente, el catalizador de metaloceno tiene una fórmula general MX, en la que M es un metal del grupo 4 de la tabla periódica y en la que X es un ligando compuesto de uno o dos grupos de ciclopentadienilo (Cp), de indenilo, de fluorenilo o de sus derivados. Más preferentemente, el componente catalizador de metaloceno es dicloruro de etilen-bis-tetrahidroindenil circonio o dicloruro de bis-(n-butil-ciclopentadienil) circonio o dicloruro de dimetilsilileno-bis(2-metil-4-fenil-indenil) circonio. El componente de metaloceno más preferente es dicloruro de etilen-bis-tetrahidroindenil circonio.

Debe ser activado con un agente de activación que tenga una acción ionizante. Los agentes de activación preferentes están seleccionados entre aluminóxano o complejos que contienen boro. El agente de activación más preferente es metilaluminóxano (MAO).

Preferentemente, el componente catalizador está soportado sobre un soporte de sílice impregnado con MAO. De forma alternativa, se puede utilizar un soporte fluorado de activación, como se describe en el documento EP-A-1 709 091 como agente de activación, eliminando de ese modo la necesidad de MAO.

5 Se utiliza la presente invención en la homopolimerización o en la copolimerización de etileno y de alfa-olefina en un reactor de doble bucle de suspensión espesa. Preferentemente, el monómero está seleccionado entre etileno o propileno. Más preferentemente, es etileno. Los comonómeros, que son adecuados para ser utilizados según la presente invención, pueden comprender, pero sin limitación, etileno y alfa-olefinas alifáticas C₃-C₂₀. Ejemplos de alfa-olefinas alifáticas C₃-C₂₀ adecuadas incluyen el propileno, el 1-buteno, el 4-metil-1-penteno, el 1-hexeno, el 1-octeno, el 1-deceno, el 1-dodeceno, el 1-tetradeceno, el 1-hexadeceno, el 1-octadeceno y el 1-eicoseno. Una
10 realización particularmente preferente según la invención se ocupa de la copolimerización de etileno y de hexeno.

Los diluyentes que son adecuados para ser utilizados según la presente invención pueden comprender, sin limitación, diluyentes de hidrocarburos tales como disolventes de hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, o versiones halogenadas de tales disolventes. El diluyente más preferente es isobutano.

15

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para reducir la sedimentación y la obstrucción subsiguiente en la línea de transferencia de un reactor de bucle al otro, en la homopolimerización o la copolimerización de etileno y de alfa-olefinas en un reactor de doble bucle de suspensión espesa, que comprende las etapas de:
 - 5 a) establecer la temperatura en el primer reactor para llevarla hasta una temperatura entre 5 y 7 °C inferior a la temperatura de hinchamiento; y
 - b) aumentar la caída de presión Δp entre los reactores primero y segundo a una Δp entre 100 kPa y 500 kPa y sincronizar las descargas de los reactores; y
 - 10 c) ajustar el tiempo de estancia en cada tramo de sedimentación del primer reactor a un periodo de tiempo, de forma que la polimerización llevada a cabo dentro del tramo de sedimentación no induzca un aumento de temperatura mayor que el margen definido en a); y
 - d) regular la velocidad rotacional de la válvula de evacuación de producto ubicada en la salida de cada tramo de sedimentación hacia la línea de transferencia para eliminar todo el polímero sedimentado.
- 15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la temperatura es 6 °C menor que la temperatura de hinchamiento.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que la diferencia de presiones entre los reactores primero y segundo de bucle es entre 100 y 250 kPa.
4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que la diferencia de presiones entre los reactores primero y segundo de bucle es entre 150 y 200 kPa.
- 20 5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el tiempo de estancia en el tramo de sedimentación es de al menos 20 s.
6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la válvula de evacuación de producto ubicada en la salida de cada tramo de sedimentación es bien una válvula giratoria de 180° o bien de 90°.
- 25 7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la velocidad rotacional de la válvula PTO ubicada en la salida de cada tramo de sedimentación es del orden de 180 grados en 1,5 a 2 s.
8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el monómero es etileno y el comonómero opcional es hexeno.

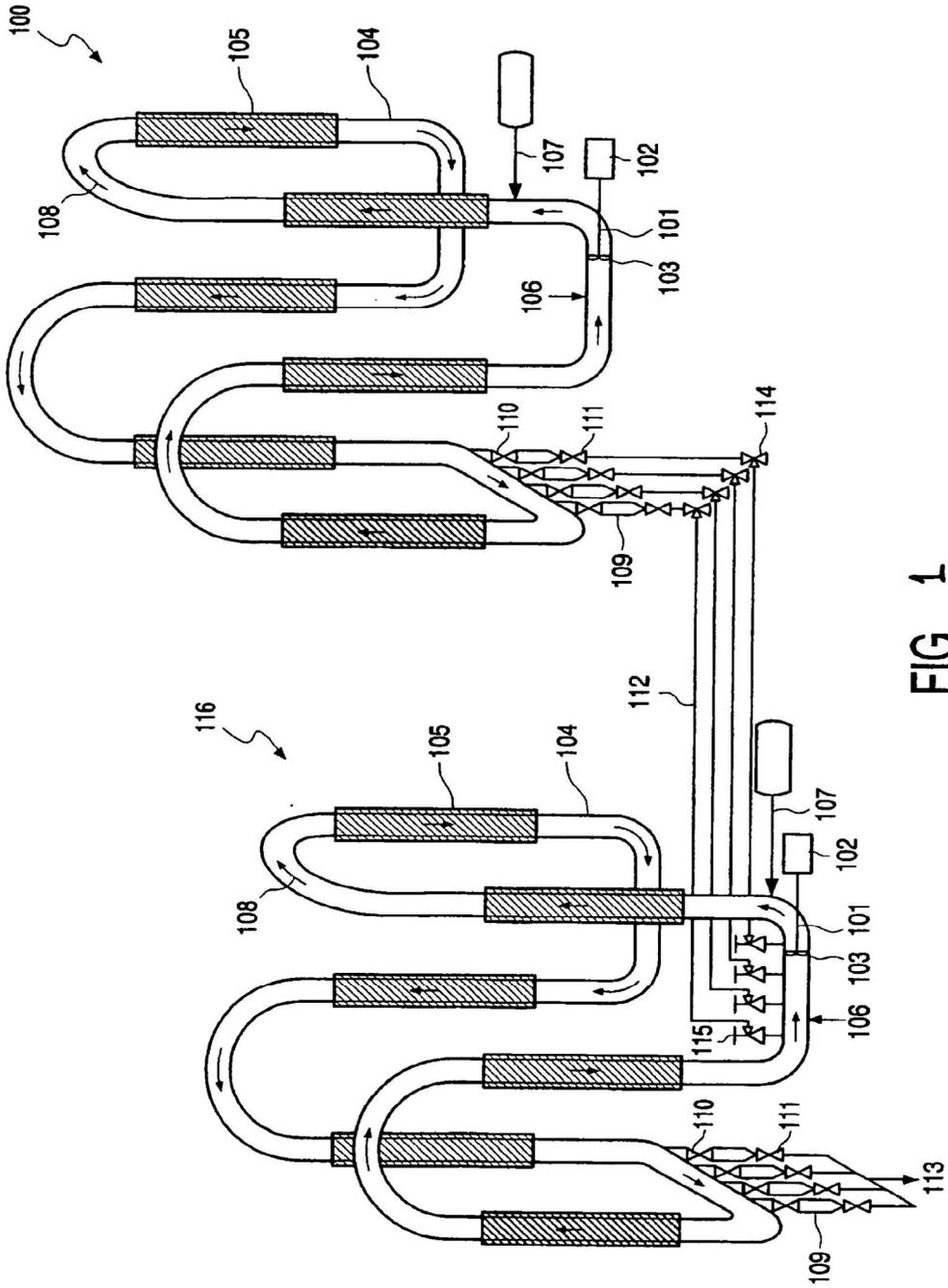


FIG. 1

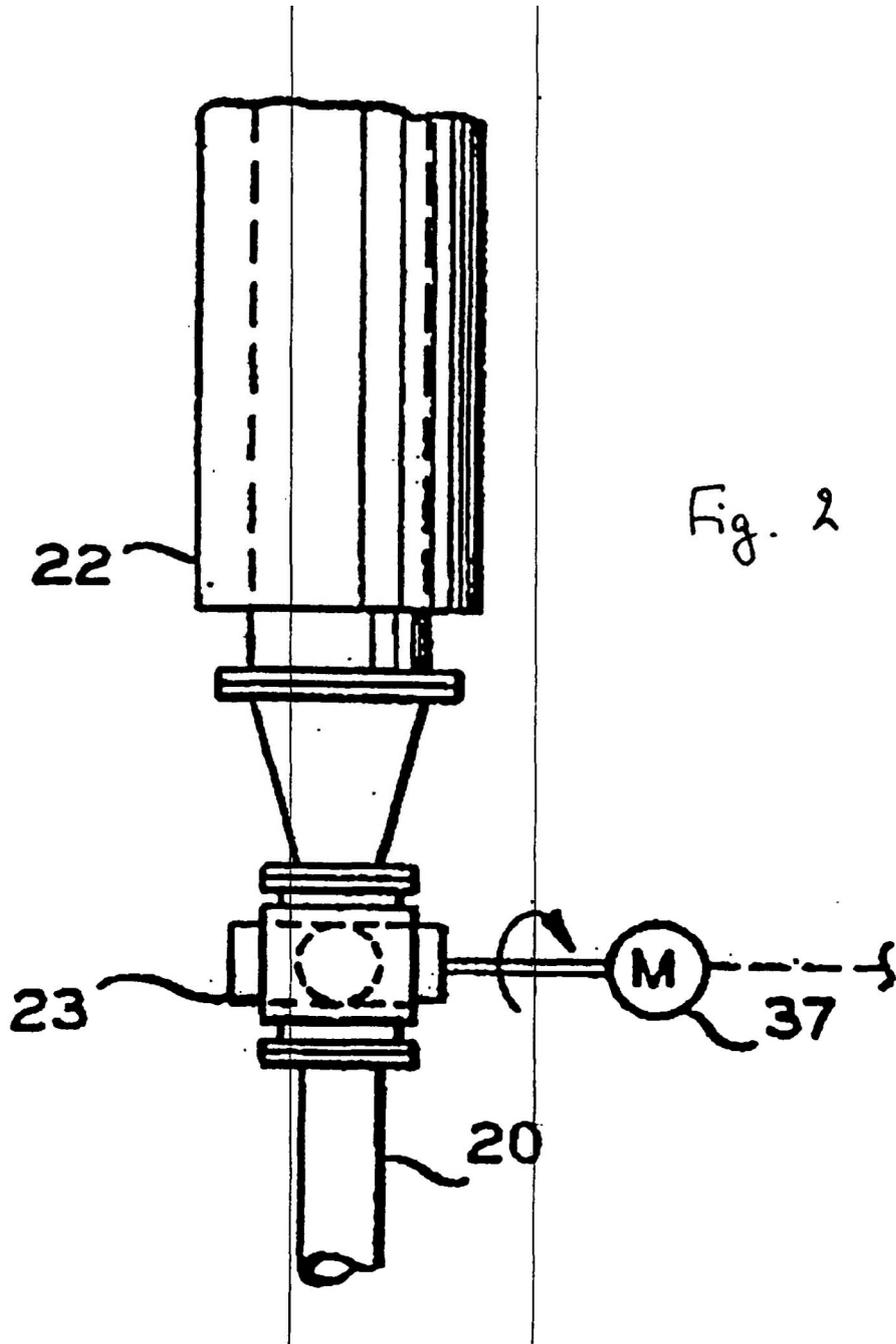


Fig. 3

