

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 628**

51 Int. Cl.:

B01J 19/24 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

C08F 10/06 (2006.01)

B01J 8/24 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08787527 .4**

96 Fecha de presentación: **27.08.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2190889**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.06.2010**

54 Título: **Proceso multietapa para la polimerización de olefinas**

30 Prioridad:
19.09.2007 EP 07116771
24.09.2007 US 995037 P

73 Titular/es:
Basell Poliolefine Italia S.r.l.
Via Soperga 14/A
20127 Milano, IT

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.06.2012

72 Inventor/es:
DORINI, Maurizio;
PENZO, Giuseppe y
RINALDI, Riccardo

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.06.2012

74 Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

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

ES 2 383 628 T3

DESCRIPCIÓN

Proceso multietapa para la polimerización de olefinas

- 5 La presente invención se refiere a un proceso multietapa para polimerizar olefinas. La presente invención también se refiere a un aparato para llevar a cabo tal proceso de polimerización.

10 La polimerización de olefinas en dos o más reactores de polimerización conectados en serie permite producir polímeros olefínicos con mejores propiedades mecánicas. Ello es factible eligiendo para el segundo o los siguientes reactores unas condiciones de polimerización diferentes de las del primer reactor. Los polímeros olefínicos crecen normalmente en gránulos que incluyen un componente catalítico, el cual continúa ejerciendo su actividad incluso cuando las partículas poliméricas son transferidas a un reactor de polimerización sucesivo. El polímero resultante del primer reactor de polimerización se transfiere al segundo reactor, donde la polimerización sigue desarrollándose en distintas condiciones. Por tanto en el mismo gránulo catalítico pueden crecer diferentes fracciones de polímero, manteniendo una concentración de monómeros distinta en cada reactor.

20 Como ejemplos de polímeros que pueden producirse mediante un proceso de polimerización multietapa cabe citar los polímeros bimodales o multimodales resultantes de mantener en cada reactor una concentración distinta de un terminador de cadena tal como hidrógeno, y los copolímeros aleatorios o heterofásicos resultantes de polimerizar diferentes (co)monómeros en cada reactor. El término "copolímero heterofásico" también incluye las combinaciones poliméricas en el reactor.

25 También es conocida la utilización de un proceso multietapa que comprende uno o dos reactores de polimerización en suspensión y uno o más reactores de fase gaseosa, conectados sucesivamente uno tras otro, para producir copolímeros de propileno aleatorios y/o de impacto, ampliando y modificando algunas propiedades mecánicas y físicas de los productos de polipropileno convencionales.

30 Cuando se transfiere homopolímero de propileno desde un reactor de polimerización en suspensión a un siguiente reactor de fase gaseosa, la suspensión que lleva el polipropileno debe necesariamente calentarse y evaporarse en un recipiente para volatilizar el medio líquido de polimerización y separar el polímero de la fase evaporada. Es evidente que la transferencia directa del polímero separado, desde el recipiente de evaporación al subsiguiente reactor de fase gaseosa, no permitiría mantener diferentes condiciones de polimerización en el siguiente reactor debido a la importante cantidad de gases e hidrocarburos disueltos asociados al polímero procedente del reactor anterior. En particular, cuando se polimeriza un monómero olefínico específico (p.ej. propileno) en el reactor anterior y este monómero está ausente en el reactor siguiente, es importante evitar que dicho monómero entre en el aparato de polimerización subsiguiente, aun en pequeñas cantidades.

40 Se han propuesto algunas soluciones técnicas del susodicho problema en el caso de la polimerización de olefinas en dos reactores de fase gaseosa conectados en serie.

45 Según la patente EP-B-192427, la transferencia de polímero desde un reactor anterior de fase gaseosa al siguiente reactor de fase gaseosa se realiza mediante una corriente de gas que comprende la mezcla gaseosa procedente de la línea de gas reciclado de dicho reactor posterior. Dicha mezcla gaseosa ha sido enfriada hasta una temperatura al menos 20°C menor que la temperatura del reactor posterior. El dispositivo de transferencia descrito comprende al menos tres recipientes separados: uno de descarga conectado al reactor anterior y provisto de válvulas para evitar que salga demasiado polímero de dicho reactor; una cámara de descompresión equipada con válvulas y conectada al recipiente de descarga; una cámara de compresión equipada con válvulas y conectada con el reactor posterior. El recorrido del polímero a través de esta serie de recipientes, con sus válvulas y tuberías, es bastante tortuoso y en caso de polímeros con tendencia a adherirse o compactarse puede generar agregados poliméricos no deseados y finalmente mazacotes que comprometan el funcionamiento de la planta. Ante todo, el dispositivo de transferencia arriba descrito tiene el gran inconveniente de no poder transferir polímero de manera continua desde el reactor anterior de fase gaseosa al siguiente reactor, tal como se indica en la exposición de la patente EP-B-192427 (col. 14, líneas 14-19): todas las operaciones de extracción, descompresión, compresión, transferencia e introducción de polímero en el reactor posterior se efectúan periódicamente.

55 En la patente EP-B-050013 se revela un dispositivo de transferencia similar. Según esta patente el dispositivo de transferencia comprende un recipiente en el cual se descarga el polímero. Dicho recipiente constituye una zona inertizada por la cual se hace pasar un gas inerte, desde el fondo hacia arriba, para reemplazar la mayor parte de la mezcla reactiva gaseosa procedente del reactor anterior. Luego el polímero, mantenido siempre en una atmósfera de dicho gas inerte, se transfiere a una cámara pequeña (zona de recogida de polímero) conectada con la mezcla reactiva gaseosa procedente del reactor posterior. La sustitución de la mezcla reactiva gaseosa por un gas inerte ayuda a disminuir o prevenir la polimerización en el dispositivo de transferencia, eliminando así la deposición de polímero sobre las paredes del dispositivo y evitando que se bloquee. Sin embargo la solución propuesta tiene la desventaja de que en el segundo reactor de polimerización la mezcla reactiva gaseosa está considerablemente enriquecida con dicho gas inerte, por lo cual hay que introducir una cantidad adicional importante de monómeros olefínicos en el segundo reactor y ello significa aumentar el tamaño de este reactor o la presión total del gas en el

mismo. Asimismo el dispositivo de transferencia descrito en la patente EP-B-050013 tampoco consigue transferir polímero de manera continua desde el reactor anterior al reactor posterior. Ello es debido a que primero hay que cargar polímero en la pequeña cámara de recogida del mismo y éste solo puede descargarse sucesivamente de ahí abriendo la línea conectada con la mezcla reactiva gaseosa procedente del reactor posterior.

La patente EP-B-503791 se refiere a un proceso multietapa en fase gaseosa para producir una mezcla polimérica bimodal de etileno en una secuencia de dos reactores de lecho fluidificado. En el primer reactor se produce un polietileno de alto peso molecular (HMW) que se transfiere sucesivamente al segundo reactor, en el cual se produce un polietileno de bajo peso molecular (LMW). El dispositivo de transferencia comprende un tanque de descarga para recoger el polímero HMW descargado del primer reactor y una manguera de transferencia conectada al segundo reactor de fase gaseosa. Periódicamente, cuando se ha formado suficiente polímero HMW en el primer reactor, el polímero y el catalizador se transfieren al tanque de descarga, por cuya parte superior se ventea el gas de reacción arrastrado con el polímero. Una vez introducida la cantidad deseada de polímero en el tanque de descarga se activa el sistema de transferencia al segundo reactor, abriendo una válvula adecuada para forzar el polímero HMW hacia la manguera de transferencia. Por tanto la manguera de transferencia está aislada del precedente tanque de descarga y se presuriza con gas del ciclo del reactor procedente del segundo reactor. El dispositivo de transferencia descrito en la patente EP 503791 es eficaz para prevenir que el gas de reacción procedente del primer reactor entre en el segundo reactor. Sin embargo este dispositivo no puede asegurar una transferencia continua y fiable de polímero entre los dos reactores de fase gaseosa, ya que todas las operaciones de descarga de polímero, desgasificación, presurización, transferencia e introducción de polvo polimérico en el segundo reactor tienen lugar intermitentemente.

La patente EP-A-1415999 se refiere a un proceso para polimerizar etileno en dos etapas sucesivas, la primera de las cuales se lleva a cabo en un reactor de ciclo continuo y la segunda en un reactor de fase gaseosa. El proceso de la patente EP-A-1415999 se basa en la idea de emplear combinadamente medios situados fuera del reactor de ciclo continuo, para aumentar el contenido de sólidos de la suspensión extraída del reactor, y una unidad de evaporación instantánea a presión elevada, para volatilizar sustancialmente todos los hidrocarburos restantes en fase líquida del diluyente de la suspensión.

La patente US 6,413,477 describe un proceso de polimerización de olefinas realizado en un solo reactor, el cual es un reactor de polimerización en fase gaseosa que posee dos zonas de polimerización interconectadas. Esta patente resuelve el problema de minimizar la cantidad de gas que sale del reactor junto con el polímero, colocando un sistema de descarga en el fondo de la segunda zona de polimerización (figs. 1-3 y descripción relacionada).

Los sistemas de transferencia de polímero revelados en el estado técnico arriba citado conllevan serias desventajas. Cuando un dispositivo perteneciente al sistema de transferencia funciona mal o se atasca, hay que parar toda la planta de polimerización. Además, desde el punto de vista operativo, el proceso discontinuo de la transferencia de polímero provoca una distinta fluctuación en el nivel del lecho polimérico dentro del siguiente reactor, cuando se introduce una carga de producto polimérico en dicho reactor. Esta fluctuación influye en algunos parámetros del funcionamiento del reactor posterior y puede tener un impacto considerable en la calidad del polímero producido.

La patente W02008/058839 revela un proceso para la polimerización multietapa de olefinas, que se lleva a cabo en al menos dos reactores de fase gaseosa conectados en serie, descargando continuamente el polímero y la mezcla reactiva gaseosa del primer reactor al segundo reactor mediante al menos un par de tolvas con esclusa que trabajan intermitentemente en paralelo. En la patente W02008/058839 dichas tolvas están dispuestas a lo largo de la línea que transfiere el polímero desde el primer reactor de fase gaseosa al segundo reactor de fase gaseosa.

En el caso concreto de polimerizaciones multietapa con un primer reactor de suspensión y un segundo reactor de fase gaseosa no ha sido debidamente planteado el problema técnico arriba descrito, pues, si se quiere polimerizar un monómero olefínico específico en el primer reactor, pero no en el segundo reactor, habría que evitar la entrada de dicho monómero en este segundo reactor de fase gaseosa.

Es necesario que la transferencia de polímero desde el primer reactor de suspensión al segundo reactor de fase gaseosa se realice de modo simple y fiable, sin cualquier alteración no deseada de la composición del gas existente en el segundo reactor.

Por tanto un objeto de la presente invención es un proceso para la polimerización multietapa de olefinas mediante una secuencia de un primer reactor de suspensión seguido de un segundo reactor de fase gaseosa, en la cual la transferencia de polímero desde el primer reactor al segundo reactor comprende las siguientes etapas:

- a) calentar la suspensión de poliolefina descargada del primer reactor para evaporar el medio de polimerización líquido;
- b) separar las partículas de poliolefina de la fase evaporada en al menos una cámara de separación;
- c) transferir las partículas de poliolefina a dicho segundo reactor mediante un par de tolvas con esclusa que trabajan intermitentemente en paralelo, de tal manera, que una de dichas tolvas se llena continuamente con el polímero procedente de dicha cámara de separación y al mismo tiempo la otra se presuriza continuamente por medio de un gas que procede de dicho segundo reactor.

El proceso de polimerización de olefinas según la presente invención comprende una polimerización multietapa que se realiza en un primer reactor de suspensión y en un subsiguiente reactor de fase gaseosa. El proceso también puede incluir un reactor o reactores adicionales antes del reactor de suspensión o después del reactor de fase gaseosa, donde la polimerización tiene lugar en la fase gaseosa o en un medio de polimerización líquido.

En el primer reactor de la presente invención se efectúa una polimerización en fase líquida de una o más olefinas, para producir una suspensión de polímero. El medio líquido de polimerización comprende uno o más monómeros olefinicos, hidrógeno como regulador del peso molecular y opcionalmente un hidrocarburo inerte como diluyente de polimerización. El empleo del monómero líquido como medio de polimerización permite maximizar la velocidad de la reacción de polimerización, al proporcionar una concentración elevada de monómero, y simplificar el proceso, al eliminar el uso de disolventes o diluyentes que deban purificarse y reciclarse. Esta polimerización se puede llevar a cabo en un tanque agitado, con una pared encamisada para eliminar el calor de polimerización, o en un reactor de ciclo continuo, encamisado, que proporciona una gran relación de área refrigerante respecto al volumen de reactor.

El primer reactor de polimerización es preferiblemente un reactor de ciclo continuo que trabaja a una presión de 22 hasta 50 bar, preferiblemente de 30 a 45 bar. La temperatura de polimerización varía de 60 a 90°C, preferiblemente de 70 a 85°C.

El siguiente reactor empleado en el proceso multietapa de la presente invención puede ser cualquier tipo de reactor de fase gaseosa, por ejemplo un reactor de lecho fluidificado en fase gaseosa o un reactor de lecho fluidificado con agitación, en el cual se forme un lecho de polímero en presencia de un catalizador de polimerización. Para los fines del proceso de la presente invención es importante que la mayor parte del fluido de reacción se encuentre en fase gaseosa y el polímero en forma particulada. En el proceso de la presente invención también se pueden emplear adecuadamente reactores de polimerización en fase gaseosa que tengan dos distintas zonas de polimerización interconectadas, tal como se describe en las patentes EP-B-782587 y EP-B-1012195.

Como segundo reactor se prefiere un reactor de lecho fluidificado en fase gaseosa. Este tipo de reactor va provisto de un dispositivo para descargar sólidos por el fondo del reactor y de una línea externa para reciclar la mezcla reactiva gaseosa, equipada con un compresor y un intercambiador de calor. Dicha línea de reciclaje asegura que el lecho de polímero se mantenga en estado fluido.

Como catalizador de polimerización se pueden usar todos los tipos conocidos que sean apropiados para polimerizar olefinas. Cabe citar especialmente los catalizadores Ziegler/Natta, los catalizadores Phillips a base de cromo y los catalizadores de sitio único, en particular los metalocénicos, pero sin limitarse a ellos.

Una vez descargada del primer reactor la suspensión de poliolefina se despresuriza y se calienta a una temperatura mayor que la del interior del reactor de suspensión: en estas condiciones el medio de polimerización líquido se evapora. Para llevar a cabo el calentamiento de la etapa a) de la presente invención se puede usar un vaporizador. Preferiblemente la suspensión de poliolefina se transfiere por una línea provista de una tubería con camisa de vapor como vaporizador. Dentro de la tubería encamisada con vapor la temperatura se incrementa hasta un valor superior al de la temperatura de polimerización en el primer reactor e inferior a la temperatura de adherencia de la poliolefina, preferiblemente en un intervalo de 80 a 100°C.

El flujo saliente de la tubería encamisada de la etapa a) se halla sustancialmente en dos fases: sólido y vapor. Esta mezcla bifásica se introduce en la parte superior de una cámara de separación destinada a la realización de la etapa b) de la presente invención. La entrada del flujo bifásico en la cámara de separación se ejecuta de forma tangencial a las paredes de la cámara, para que el efecto centrífugo favorezca la separación sólido/gas dentro de la cámara. La fase sólida tiende a caer por gravedad, mientras que la fase vapor tiende a subir. Según una forma de ejecución preferida, en la parte superior de la cámara de separación de la etapa b) se instalan filtros de bolsas múltiples. Los filtros de bolsas impiden que los sólidos finos salgan por la parte superior del recipiente separador. Se puede usar un sistema de purga para limpiar los filtros de bolsas y evitar su obstrucción: el gas de limpieza es preferiblemente el mismo monómero no reaccionado que arrastra el flujo saliente. Por ejemplo, si el monómero no reaccionado es propileno, el gas purgador será preferiblemente propileno. El número preferido de filtros de bolsas dependerá del flujo saliente, del tamaño del recipiente separador y de la cantidad de sólidos finos en el flujo saliente.

La corriente gaseosa extraída del recipiente separador contiene menos de un 0,5 por ciento en peso de finos, con preferencia menos de un 0,1 por ciento en peso de finos. Dicha corriente gaseosa se condensa generalmente con un intercambiador de calor y el condensado se recicla al reactor de suspensión.

La parte inferior del recipiente separador está preferiblemente diseñada para facilitar que fluya la masa de partículas sólidas de polímero, incluyendo los sólidos finos. En una forma de ejecución la parte inferior del recipiente separador está hecha de una superficie metálica pulida, con los lados fuertemente inclinados según un ángulo comprendido aproximadamente entre 55° y 90° de la horizontal, preferiblemente entre unos 65° y 90° de la horizontal. Además la parte inferior del recipiente separador es preferiblemente de un diámetro bastante pequeño: en ella se instala un detector de nivel para poder controlar los sólidos y minimizar la cantidad de vapor de monómero no reaccionado que sale por el fondo del recipiente con los sólidos finos.

Según una forma de ejecución preferida de la presente invención la etapa b) implica el uso de dos recipientes separadores conectados en serie que trabajan a una presión decreciente. Dentro del recipiente separador de alta presión puede haber de 10 a 28 bar, preferiblemente de 14 a 24 bar, mientras que el separador de baja presión trabaja cerca de la presión atmosférica, en un intervalo de 1,1 bar a 4,0 bar, preferiblemente de 1,3 a 2,5 bar. Como consecuencia el sólido polimérico descargado del fondo de la cámara separadora de alta presión se introduce por una entrada tangencial en la parte superior de la cámara separadora de baja presión, en la cual se completa la separación del sólido de la fase vapor. El recipiente separador de baja presión también está dotado preferiblemente de filtros de bolsas múltiples, a fin de evitar que los sólidos finos salgan por la parte superior de dicho recipiente.

Después de haber sido desgasificadas eficientemente en los recipientes separadores de la etapa b) las partículas poliolefinicas se descargan por el fondo del recipiente separador de baja presión y se transfieren a un par de tolvas con esclusa que trabajan intermitentemente en paralelo (etapa c). Cada una de estas tolvas efectúa de manera continua esta secuencia de operaciones:

- (1) carga con partículas poliméricas procedentes de la etapa b), manteniendo la tolva aislada del segundo reactor;
- (2) presurización mediante un gas que comprende la mezcla reactiva del segundo reactor, manteniendo la tolva aislada de las cámaras separadoras de la etapa b).

Durante la presurización (2) el polímero también se descarga simultáneamente de la tolva de esclusa y se transfiere al segundo reactor.

Cuando una tolva de esclusa está involucrada en la etapa (1) la otra lo está en la etapa (2) y viceversa. Este trabajo en paralelo maximiza la proporción de flujo descargado del reactor previo de suspensión y optimiza la transferencia de polímero, sustancialmente continua, desde el primer reactor al subsiguiente reactor de fase gaseosa. Además la presurización mediante un gas procedente del segundo reactor disminuye el riesgo de cambios no deseados en las condiciones de reacción existentes en dicho reactor.

Según una forma de ejecución preferida de la presente invención, el gas que presuriza las tolvas de esclusa se extrae de la línea de reciclaje del segundo reactor en un punto posterior al compresor y anterior al intercambiador de calor. Según este aspecto, la porción de mezcla reactiva gaseosa alimentada a las tolvas de esclusa no pasa por ninguna etapa de refrigeración; por lo tanto su temperatura no es sustancialmente inferior a la temperatura de la mezcla reactiva gaseosa en el segundo reactor.

Además dicha corriente gaseosa procedente de la línea de reciclaje del segundo reactor se alimenta preferiblemente a las tolvas de esclusa sin ninguna adición de gas inerte o de monómeros de reposición. Por lo tanto su composición es esencialmente la misma que la de la mezcla reactiva gaseosa dentro del segundo reactor.

Según otro aspecto de la presente invención, las tolvas de esclusa de la etapa c) de la presente invención están generalmente situadas en un punto por encima del nivel del lecho fluidificado del segundo reactor, de tal manera que la transferencia de polímero a este reactor de fase gaseosa tiene lugar por la acción combinada de la presión y de la gravedad.

Como resultado de la secuencia de las etapas operativas de la presente invención, los monómeros olefinicos que reaccionan en el anterior reactor de suspensión pasan en cantidades insignificantes al subsiguiente reactor de fase gaseosa.

Otra ventaja del proceso según la presente invención es que la transferencia de polímero desde el primer al segundo reactor no requiere añadir gas inerte en la línea de transferencia ni enfriar la corriente gaseosa usada para transferir el polímero al siguiente reactor.

La presente invención se refiere asimismo a un aparato de polimerización constituido por un reactor anterior de suspensión, un subsiguiente reactor de fase gaseosa y un dispositivo de transferencia que traslada el polímero desde dicho reactor anterior hasta dicho reactor subsiguiente, donde el reactor posterior de fase gaseosa dispone de una línea externa R que recicla continuamente el gas fluidificante a través de dicho reactor. Dicho dispositivo de transferencia comprende:

- un vaporizador para calentar la suspensión de poliolefina descargada de dicho reactor anterior;
- al menos una cámara separadora para separar las partículas poliolefinicas de la fase evaporada;
- un par de tolvas de esclusa, dispuestas en paralelo, conectadas directamente a dicha línea de reciclaje R de dicho reactor posterior y a la zona de polimerización del mismo.

Según una forma de ejecución del aparato de polimerización anteriormente descrito, el vaporizador para calentar la suspensión de poliolefina es una tubería con camisa de vapor por lo cual se hace fluir dicha suspensión. El aparato de polimerización comprende preferiblemente una cámara separadora de alta presión y una cámara separadora de baja presión para separar las partículas poliolefinicas de la fase evaporada.

La presente invención se ilustra detalladamente en la figura 1, la cual es un diagrama simplificado que representa una forma de ejecución preferida, pero no limitativa, de la presente invención.

En el aparato representado esquemáticamente en la figura 1 A es un reactor de ciclo continuo para la polimerización de olefinas en suspensión, mientras que B es un reactor de lecho fluidificado para la polimerización de olefinas en fase gaseosa. Para los fines de la presente descripción el reactor de ciclo continuo A puede ser el primer reactor de polimerización del proceso multietapa o, alternativamente, puede haber otro(s) reactor(es) dispuesto(s) antes del reactor de ciclo continuo A. Por ejemplo, el reactor de ciclo continuo A puede recibir por la línea 1 un polímero producido en un reactor anterior o un prepolímero o un catalizador de polimerización. Esquemáticamente, tal como señala la flecha 1, se introducen componentes catalíticos, cocatalizador y propileno en el reactor A. En caso de usar un catalizador Ziegler/Natta formado por un componente sólido soportado sobre $MgCl_2$ activo, el componente sólido se puede alimentar tal cual o, preferiblemente, en forma prepolimerizada.

Los tramos verticales del reactor de ciclo continuo A van provistos de camisas de refrigeración 2, 2' para eliminar el calor desarrollado por la reacción de polimerización. La mayor parte de la suspensión polimérica es recirculada en el interior del reactor A por medio de la bomba axial 3, pero una fracción de la misma se descarga continuamente del reactor de ciclo continuo A y entra en la línea de transferencia 4.

El reactor de fase gaseosa siguiente es un reactor de lecho fluidificado B, provisto de una línea de reciclaje R para el reciclado continuo del gas fluidificante a través del lecho fluido de polímero. La transferencia de partículas poliméricas desde el reactor de ciclo continuo A al reactor de fase gaseosa B tiene lugar mediante el proceso de la presente invención, que consta básicamente de las etapas de evaporación a), de separación b) y de medios de transferencia según la etapa c) de la presente invención.

Según la forma de ejecución mostrada en la fig. 1 la etapa de evaporación a) se efectúa en una tubería calentada, mientras que la etapa de separación b) tiene lugar en una secuencia de dos cámaras separadoras que trabajan a presión decreciente.

La suspensión polimérica descargada del reactor de ciclo continuo A fluye a través de la línea de transferencia 4 provista de una tubería con camisa de vapor 5. Así la suspensión polimérica se calienta en la tubería encamisada 5 y adquiere una temperatura superior a la del interior del reactor de ciclo continuo A. En estas condiciones el medio líquido de polimerización se evapora y una mezcla bifásica formada por polímero sólido y monómeros evaporados entra en una cámara separadora de alta presión 6, en la cual las partículas poliméricas sólidas se separan del o de los monómeros vaporizados. En la parte superior de la cámara separadora 6 hay instalados unos filtros de bolsas 7 para impedir que los sólidos finos sean arrastrados por la corriente del gas.

Las partículas de polímero sólido caen por gravedad al fondo de la cámara separadora de alta presión 6, mientras que la corriente gaseosa fluye hacia la parte superior de la cámara separadora de alta presión 6 y es transportada a una sección de recuperación de monómeros formada por medios de condensación 8, una línea de alimentación de monómeros de reposición y un compresor 9. Los monómeros de reposición suministrados a través de la línea 10 y los monómeros reciclados de la cámara separadora 6 se introducen en el reactor de ciclo continuo A por la línea 11.

Las partículas poliolefínicas descargadas por el fondo del tanque separador 6 se transfieren por la línea 12 a una cámara separadora de baja presión 13 provista de filtros de bolsas múltiples 14 en su parte superior. Las partículas poliméricas siguen separándose de los componentes gaseosos en el recipiente separador de baja presión 13. El gas separado del polímero sólido pasa a través de los filtros de bolsas 14 instalados en la parte superior de la cámara separadora 13 y se recicla sucesivamente al reactor de ciclo continuo A por las líneas 15 y 11.

Tras la cámara separadora de baja presión 13 se sitúa un par de tolvas de esclusa 16, 16', colocando aquélla en un punto suficientemente elevado para facilitar la descarga sucesiva de sólidos a las tolvas 16, 16', esencialmente por gravedad.

Cada una de dichas tolvas de esclusa 16, 16' está conectada a dicha cámara separadora 13 mediante dos válvulas independientes de descarga 17 y 17'. Las tolvas de esclusa 16, 16' tienen un porción inferior cónica con paredes inclinadas a un ángulo mayor que el ángulo de reposo de los gránulos de polímero.

El llenado de la tolva de esclusa 16 se efectúa abriendo la válvula de descarga 17 situada por debajo de la cámara separadora 13 y simultáneamente la válvula 18 situada en la línea 19, que es una tubería de venteo que permite ventilar hacia la cámara separadora 13 el gas residual transferido a la tolva de esclusa 16 junto con las partículas poliméricas. Asimismo, el llenado de la tolva de esclusa 16' se efectúa abriendo la válvula de descarga 17' situada por debajo de la cámara separadora 13 y simultáneamente la válvula 18' situada en la línea 19', que es una tubería de venteo que permite ventilar hacia la cámara separadora 13 el gas residual transferido a la tolva de esclusa 16' junto con el polímero.

Las tolvas de esclusa 16, 16' están situadas preferentemente por debajo de la cámara separadora 13 y por encima del lecho de polímero 22 del segundo reactor B.

Las tolvas de esclusa 16, 16' van provistas respectivamente de válvulas de descarga de fondo 20, 20' conectadas a las líneas de transferencia 21, 21', que conducen alternativamente las partículas poliméricas al lecho de polímero 22 del siguiente reactor de fase gaseosa B. Las tuberías 21 y 21' están inclinadas formando un ángulo con la línea vertical. Preferiblemente dicho ángulo no es mayor de 45°, con mayor preferencia está comprendido entre 15° y 30°.

La línea de reciclaje de gas R, que recicla continuamente el gas fluidificante a través del lecho de polímero 22 del reactor posterior B, está conectada mediante las líneas 23, 23' con la parte superior de las tolvas de esclusa 16, 16'. La corriente de gas reciclado se toma en un punto ubicado justo después del compresor 24 y antes del intercambiador de calor 25. Al abrir la válvula de presurización 26, la mezcla reactiva reciclada que viene del reactor posterior B puede presurizar la tolva de esclusa 16. Asimismo, al abrir la válvula de presurización 26', la mezcla reactiva reciclada que viene de la línea R del reactor posterior B puede presurizar la tolva de esclusa 16'.

Las dos tolvas 16 y 16' funcionan intermitentemente en paralelo según una secuencia regular controlada por una unidad central. La tolva de esclusa 16 se llena cerrando la válvula 20 y abriendo las válvulas 17 y 18: entonces los sólidos se descargan de la cámara 13 y llenan la tolva 16, mientras que el gas arrastrado con el polímero se ventea a través de la válvula 18 y retorna hacia la cámara separadora 13. Una vez completado el llenado de la tolva 16 se cierran las válvulas 17 y 18, y se abren las válvulas 20 y 26. La apertura de la válvula 26 produce la presurización de la tolva 16 por una parte de la mezcla reactiva gaseosa del reactor B bombeada por el compresor 24 a través de la línea 23. La apertura simultánea de la válvula de descarga 20 permite descargar polímero por el efecto combinado de la presión y la gravedad, a través de la línea 21, hacia el lecho de polímero 22 del reactor posterior B. El uso de una porción de mezcla reactiva gaseosa extraída justo después del compresor 24 en la línea de reciclaje R permite aprovechar la carga total de presión disponible desde el compresor 24, con lo cual se puede transferir polímero desde la tolva 16 al reactor B a un gran caudal. Una vez completada la descarga de polímero desde la tolva 16 se cierran las válvulas 20 y 26.

La misma secuencia operativa, pero desfasada, es llevada a cabo por la tolva 16' accionando las correspondientes válvulas 17', 18', 20' y 26'.

Mientras se transfiere el polímero desde la cámara separadora 13 hacia la primera tolva de esclusa 16, la válvula de descarga 17' se mantiene cerrada. Mientras tanto, durante el llenado de la tolva 16, se abren las válvulas 20' y 26' produciendo la presurización de la tolva 16' y por tanto la transferencia de partículas poliméricas desde la tolva 16' hacia el reactor posterior B por la tubería 21'.

Una vez completado el llenado de la tolva 16 se cierra la válvula de descarga 17 y se abren simultáneamente las válvulas 17' y 18' para iniciar el llenado de la segunda tolva 16': se cierran las válvulas 20' y 26', y la tolva 16' se llena con el polímero procedente de la cámara separadora 13. Durante el llenado de la tolva 16' las válvulas 20 y 26 están abiertas, lo cual produce la presurización de la tolva 16 y por tanto la transferencia de partículas poliméricas desde la tolva 16 hacia el reactor posterior B por la tubería 21.

La presión de la tolva 16' se libera a través de una válvula 27 montada en una línea 28 que conduce a una cámara de separación 29, donde una mezcla gaseosa se separa del polímero descargado del reactor B. La cámara de separación 29 tiene el mismo diseño que la cámara separadora de baja presión 13. La mezcla gaseosa que sale de la parte superior de la cámara separadora 29, una vez recomprimida, se reintroduce por la línea 30 en la línea de reciclaje R del reactor B. Una vez equilibradas las presiones puede realizar un nuevo ciclo de transferencia.

El polímero se descarga del reactor posterior B mediante una válvula de control 31 situada en correspondencia con el fondo del lecho fluidificado 22 y se conduce a la cámara de separación 29, donde es sometido a desgasificación. El polímero desgasificado se descarga del fondo de la cámara de separación 29 por la línea 32 y se puede transferir a otro reactor de polimerización subsiguiente o a un tratamiento de acabado, como es sabido del especialista en la materia.

Es evidente que el proceso de la presente invención permite transferir polímero continuamente desde el reactor de suspensión de ciclo continuo A al reactor de fase gaseosa B, pues mientras una de las dos tolvas de esclusa se llena de polímero procedente de la cámara separadora 13 la otra tolva de esclusa se vacía, transfiriendo polímero al reactor posterior B. El resultado es que este polímero se transfiere ininterrumpidamente al reactor posterior B por medio de las tuberías 21 y 21'.

Opcionalmente las tuberías 21, 21' se pueden purgar con una porción de la mezcla reactiva gaseosa extraída de la línea 23, a fin de evitar cualquier depósito de sólido en dichas tuberías.

El dispositivo de transferencia y la secuencia operativa de la etapa b), así como la carga/transferencia a presión del polímero de la etapa c), se diseñan de manera que el nivel de polímero en la cámara de separación 6 y 13 sea casi constante. Normalmente las válvulas 20, 26 y 20', 26' son accionadas mediante una señal desencadenada por el nivel de sólidos en la cámara de separación 13.

Los monómeros olefínicos polymerizados mediante el proceso de la presente invención tienen la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$, donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbonado de 1-12 átomos de carbono. Como ejemplos de las poliolefinas que pueden obtenerse cabe citar:

- copolímeros heterofásicos que incluyen un polipropileno semicristalino y uno o más copolímeros elastómeros de etileno/buteno-1;
- polímeros de propileno resistentes al impacto, obtenidos por polimerización secuencial de propileno y mezclas de propileno con etileno que contienen hasta 30% en peso de etileno;
- polipropileno isotáctico y copolímeros cristalinos de propileno y etileno y/u otras α -olefinas que contienen más de un 85% en peso de unidades derivadas del propileno;
- copolímeros isotácticos de propileno y α -olefinas tales como 1-buteno, con un contenido de α -olefina de hasta 30% en peso.

En caso de polymerizar polipropileno en el reactor de suspensión anterior, este reactor de ciclo continuo se alimenta con una mezcla líquida que comprende propileno, hidrógeno como regulador del peso molecular y opcionalmente un hidrocarburo inerte, en presencia de un catalizador de gran actividad del tipo Ziegler-Natta o metalocénico. La polimerización se lleva a cabo preferiblemente a bajas concentraciones del hidrocarburo inerte, de manera que el propileno líquido es fundamentalmente el medio de reacción (polimerización en masa). En el reactor de ciclo continuo la concentración de propileno está comprendida entre 60 y 100% en peso, preferiblemente entre 75 y 95%, respecto a la cantidad total de líquido presente en el reactor. La parte restante del líquido comprende el hidrocarburo inerte, hidrógeno y, dado el caso, uno o más comonómeros de α -olefina. El comonómero preferido es etileno.

La polimerización multietapa de olefinas aquí descrita no está limitada al uso de una clase particular de catalizadores de polimerización. La presente invención es útil en cualquier reacción de polimerización exotérmica con el empleo de cualquier catalizador, sea o no sobre soporte, e independientemente de si está en forma prepolimerizada.

La reacción de polimerización se puede efectuar en presencia de sistemas catalíticos de gran actividad tales como los catalizadores Ziegler-Natta, los catalizadores de sitio único y los catalizadores a base de cromo o de vanadio.

Un sistema catalítico Ziegler-Natta comprende el catalizador obtenido por reacción de un compuesto de metal de transición de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica de los elementos (según la nueva notación) con un compuesto organometálico del grupo 1, 2 o 13 de la tabla periódica de los elementos.

El compuesto de metal de transición puede seleccionarse concretamente entre los de Ti, V, Zr, Cr y Hf. Se prefieren los compuestos de la fórmula $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{X}_{y-n}$ donde n está comprendido entre 0 e y; y es la valencia del titanio; X es halógeno y R un grupo hidrocarbonado de 1-10 átomos de carbono o un grupo COR. Entre ellos se prefieren en particular los compuestos de titanio que tienen al menos un enlace Ti-halógeno, como los tetrahaluros o halógeno-alcoholatos de titanio. Los compuestos específicos de titanio preferidos son el TiCl_3 , TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OBU})_4$, $\text{Ti}(\text{OBU})\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OBU})_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OBU})_3\text{Cl}$.

Los compuestos organometálicos preferidos son los compuestos orgánicos de Al y en particular los compuestos de Al-alquilo. El compuesto de alquil-Al se escoge preferiblemente entre compuestos de trialquil-Al como por ejemplo trietil-aluminio, triisobutil-aluminio, tri-n-butil-aluminio, tri-n-hexil-aluminio, tri-n-octil-aluminio. También se pueden usar haluros de alquil-aluminio, hidruros de alquil-aluminio o sesquicloruros de alquil-aluminio tales como AlEt_2Cl y $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$, opcionalmente mezclados con dichos compuestos de trialquil-aluminio.

Como catalizadores ZN de alto rendimiento son especialmente apropiados aquellos en que el compuesto de titanio está soportado sobre un halogenuro de magnesio en forma activa, preferentemente MgCl_2 en forma activa. En concreto, para preparar polímeros cristalinos de olefinas CH_2CHR , en que R es un grupo hidrocarbonado C1-C10, se pueden soportar compuestos dadores de electrones internos sobre MgCl_2 . Normalmente dichos compuestos pueden elegirse entre ésteres, éteres, aminas y cetonas. En particular se prefiere el uso de compuestos pertenecientes a los 1,3-diéteres, ftalatos, benzoatos y succinatos.

Si se desea obtener un polipropileno cristalino altamente isotáctico es recomendable utilizar, además del dador de electrones presente en el componente catalítico sólido, un dador de electrones externo (ED) añadido al componente cocatalítico de alquil-aluminio o al reactor de polimerización. Estos dadores externos de electrones se pueden elegir entre glicoles, ésteres, cetonas, aminas, amidas, alcoxisilanos y éteres. Los compuestos dadores de electrones (ED) se pueden usar solos o mezclados entre sí. El compuesto ED se selecciona preferiblemente entre éteres alifáticos, ésteres y alcoxisilanos. Los éteres preferidos son los 1,3-diéteres.

Los ésteres preferidos son los ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos aromáticos C6-C20 y en particular de ftalatos y benzoatos.

Los alcoxisilanos preferidos son los de la fórmula $\text{R}_a^1\text{R}_b^2\text{Si}(\text{OR}^3)_c$, donde a y b son números enteros de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 3 y la suma (a+b+c) es 4; R^1 , R^2 y R^3 son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo de 1-18 átomos de carbono. En particular se prefieren aquellos compuestos de silicio en que a es 1, b es 1, c es 2 y R^1 y R^2 están escogidos entre alquilo ramificado, cicloalquilo o arilo de 3-10 átomos de carbono y R^3 es un grupo alquilo C1-C10, en

particular metilo.

Otros catalizadores útiles son los que están basados en compuestos de cromo, tales como óxido de cromo sobre sílice, también conocidos como catalizadores Phillips, y los catalizadores de sitio único, por ejemplo los sistemas catalíticos basados en metallocenos.

El catalizador se puede usar adecuadamente en forma de un prepolímero en polvo preparado de antemano durante una etapa de prepolimerización con la ayuda de un catalizador, tal como se ha descrito arriba. La prepolimerización se puede realizar por cualquier proceso apropiado, como por ejemplo polimerización en un diluyente de hidrocarburo líquido o en fase gaseosa, empleando un proceso discontinuo, semicontinuo o continuo.

Los siguientes ejemplos ilustrarán más detalladamente la presente invención sin limitar su alcance.

EJEMPLOS

Caracterización

Índice de fusión L (MIL) [dg/min] medido según la norma ISO 1133. Índice de solubilidad (XS) [% e.p.]: porcentaje de copolímero soluble en orto-xileno a 25°C.

Se disuelve en orto-xileno a 135°C una cantidad de muestra pesada: la disolución se enfría en unas condiciones controladas y se mantiene a 25°C, con lo cual precipita el material insoluble. Luego se filtra el precipitado y después de la filtración se evapora y se pesa un alícuota de la disolución filtrada (materia total soluble).

EJEMPLO 1

Se prepara un copolímero heterofásico que comprende un polipropileno semicristalino y un copolímero elástico de etileno/buteno-1, empleando un equipo de proceso formado por:

- un recipiente de activación (no representado en la fig. 1) para el contacto previo de los componentes catalíticos;
- un reactor de suspensión de ciclo continuo A;
- una tubería con camisa de vapor 5 para efectuar la etapa a) de la presente invención;
- una secuencia de dos cámaras separadoras 6, 13 para efectuar la etapa b) de la presente invención;
- un par de tolvas de esclusa 16, 16' para efectuar la etapa c) de la presente invención;
- un reactor de lecho fluidificado B.

Activación del catalizador y

Como catalizador de polimerización se usa un sistema catalítico Ziegler-Natta que comprende:

- un componente catalítico sólido de titanio preparado por el procedimiento descrito en la patente EP 395 083, ejemplo 3, según el cual el dador interno es ftalato de diisobutilo;
- trietilaluminio (TEAL) como cocatalizador;
- dicitlopentildimetoxisilano (DCPMS) como dador externo.

El componente catalítico sólido anterior (de aquí en adelante citado como "cat. sol.") se introduce en el recipiente de contacto previo en relación ponderal TEAL/cat. sol. igual a 14, siendo la relación ponderal TEAL/DCPMS igual a 3. Dichos componentes se ponen previamente en contacto durante 22 minutos a una temperatura de 12°C.

Polimerización en suspensión

El catalizador activado, descargado del recipiente de activación, es suministrado continuamente a un reactor de suspensión de ciclo continuo para producir un polipropileno semicristalino.

Según la forma de ejecución reproducida en la fig. 1 se polimeriza propileno líquido en el reactor de ciclo continuo A, usando H₂ como regulador del peso molecular. No se alimenta ningún comonomero a este reactor: la polimerización del propileno se realiza a una temperatura de 70°C y a una presión de 40 bar.

Una suspensión de polipropileno con una concentración de polímero del 55% en peso se descarga del reactor de ciclo continuo A y se conduce a la tubería encamisada 5, que está calentada externamente por vapor caliente. La suspensión polimérica que fluye a través de la tubería 5 se calienta hasta alcanzar la temperatura de 85°C, con lo cual se evapora el monómero líquido.

El flujo de polímero sólido y propileno evaporado que sale de la tubería 5 se envía a una cámara separadora de alta presión 6, donde el propileno evaporado se separa de las partículas poliméricas. La entrada tangencial de dicho flujo asegura la separación gas/sólido por efecto centrífugo.

La cámara separadora de alta presión 6 trabaja a la presión de 18 bar: las partículas de polímero sólido caen por gravedad hacia el fondo de la cámara, mientras que el propileno gaseoso pasa a través de un filtro de bolsas 7 en la parte superior de la cámara separadora 6 y es reciclado sucesivamente al reactor de ciclo continuo A.

5 Las partículas de polipropileno se descargan por el fondo de la cámara separadora 6 y se conducen a una cámara separadora de baja presión 13, que trabaja a una presión de 1,6 bar. Las partículas de polímero sólido caen por gravedad hacia el fondo de la cámara separadora 13 y de nuevo se elimina propileno gaseoso de dichas partículas poliméricas.

10 Las partículas de polipropileno desgasificadas se transfieren luego a un par de tolvas de esclusa 16, 16' situadas por debajo de la cámara separadora de baja presión 13 y por encima del lecho polimérico 22 del subsiguiente reactor de lecho fluidificado B.

15 Las dos tolvas 16, 16' trabajan intermitentemente en paralelo según las etapas operativas explicadas en relación con la descripción de la fig. 1. Mientras una de las tolvas se está llenando de polímero procedente de la cámara de separación 13, la otra es presurizada por la mezcla gaseosa procedente de la línea de reciclaje R del reactor de lecho fluidificado B.

20 Las tolvas de esclusa 16, 16' van provistas respectivamente de válvulas de descarga de fondo 20, 20' conectadas con las tuberías de transferencia 21, 21', las cuales transfieren alternativamente las partículas poliméricas al lecho fluidificado 22 del subsiguiente reactor de fase gaseosa B.

25 En concreto, el polímero cae por gravedad desde la cámara separadora de baja presión 13 a la tolva de esclusa 16 o 16' y durante la etapa de llenado la presión dentro de cada tolva desciende hasta el mismo valor que en la cámara separadora 13 (es decir 1,6 bar). En cambio, cuando el polímero es descargado de cada tolva de esclusa 16 o 16' y pasa al subsiguiente reactor de fase gaseosa B, cada tolva se presuriza a la presión existente tras el compresor 24 en la línea de reciclaje R del reactor de fase gaseosa B.

Polimerización en fase gaseosa

30 Se prepara un copolímero de etileno/buteno-1 en el reactor de lecho fluidificado B según las condiciones operativas indicadas en la tabla 1: la polimerización en fase gaseosa en el reactor B se lleva a cabo a una temperatura de 79°C y a una presión de 18 bar.

35 En el reactor B se obtiene un copolímero elástico de etileno/buteno-1 y del lecho fluidificado de dicho reactor B se descarga continuamente un copolímero heterofásico derivado de la polimerización secuencial anterior.

40 Como resultado de la secuencia de etapas operativas de la presente invención, el monómero olefínico que reacciona en el reactor anterior de suspensión (es decir propileno) se transfiere al subsiguiente reactor de fase gaseosa solo en cantidades insignificantes, de manera que los monómeros olefínicos que reaccionan en el reactor de lecho fluidificado B son etileno y buteno-1.

45 En la tabla 2 se indican algunas propiedades estructurales (MIL, XS, unido a C₂H₄, unido a C₄H₈) del copolímero heterofásico preparado.

EJEMPLO 2

50 Se prepara un copolímero heterofásico que comprende un polipropileno semicristalino y un copolímero elástico de etileno/buteno-1, mediante el proceso de la presente invención.

Se usa el mismo sistema catalizador Ziegler-Natta del ejemplo 1. El componente catalítico sólido se introduce en el recipiente de contacto previo, la relación ponderal TEAL/cat. sol. es igual a 17 y la relación ponderal TEAL/DCPMS igual a 3. Dichos componentes se ponen previamente en contacto durante 22 minutos a una temperatura de 10°C.

Polimerización en suspensión

El catalizador activado, descargado del recipiente de activación, es suministrado continuamente a un reactor de suspensión de ciclo continuo para producir un polipropileno semicristalino.

60 Según la forma de ejecución reproducida en la fig. 1 se polimeriza propileno líquido en el reactor de ciclo continuo A, usando H₂ como regulador del peso molecular. No se alimenta ningún comonómero a este reactor: la polimerización del propileno se realiza a una temperatura de 70°C y a una presión de 43 bar.

65 Una suspensión de polipropileno se descarga del reactor de ciclo continuo A y se conduce a la tubería encamisada con vapor 5. La suspensión polimérica que fluye a través de la tubería 5 se calienta hasta alcanzar la temperatura de 85°C, con lo cual se evapora el monómero líquido.

El flujo de polímero sólido y propileno evaporado que sale de la tubería 5 se envía a una cámara separadora de alta presión 6, donde el propileno evaporado se separa de las partículas poliméricas. La entrada tangencial de dicho flujo asegura la separación gas/sólido por efecto centrífugo.

5 La cámara separadora de alta presión 6 trabaja a la presión de 20 bar: las partículas de polímero sólido caen por gravedad hacia el fondo de la cámara, mientras que el propileno gaseoso pasa a través de un filtro de bolsas 7 en la parte superior de la cámara separadora 6 y es reciclado sucesivamente al reactor de ciclo continuo A.

10 Las partículas de polipropileno se descargan por el fondo de la cámara separadora 6 y se conducen a una cámara separadora de baja presión 13, que trabaja a una presión de 1,9 bar. Las partículas de polímero sólido caen por gravedad hacia el fondo de la cámara separadora 13 y de nuevo se elimina propileno gaseoso de dichas partículas poliméricas.

15 Las partículas de polipropileno desgasificadas se transfieren luego a un par de tolvas de esclusa 16, 16' situadas por debajo de la cámara separadora de baja presión 13 y por encima del lecho polimérico 22 del subsiguiente reactor de lecho fluidificado B.

20 Las dos tolvas 16, 16' trabajan intermitentemente en paralelo según las etapas operativas explicadas en relación con la descripción de la fig. 1. En concreto, el polímero cae por gravedad desde la cámara separadora de baja presión 13 a la tolva de esclusa 16 o 16' y durante la etapa de llenado la presión dentro de cada tolva desciende hasta el mismo valor que en la cámara separadora 13 (es decir 1,9 bar). En cambio, cuando el polímero es descargado de cada tolva de esclusa 16 o 16' y pasa al subsiguiente reactor de fase gaseosa B, cada tolva se presuriza a la presión existente tras el compresor 24 en la línea de reciclaje R del reactor de fase gaseosa B.

25 Polimerización en fase gaseosa

Se prepara un copolímero de etileno/buteno-1 en el reactor de lecho fluidificado B según las condiciones operativas indicadas en la tabla 1: la polimerización en fase gaseosa en el reactor B se lleva a cabo a una temperatura de 79°C y a una presión de 16,4 bar.

En el reactor B se obtiene un copolímero elástico de etileno/buteno-1 y del lecho fluidificado de dicho reactor B se descarga continuamente un copolímero heterofásico derivado de la polimerización secuencial anterior.

35 Como resultado de la secuencia de etapas operativas de la presente invención, el monómero olefínico que reacciona en el reactor anterior de suspensión (es decir propileno) se transfiere al subsiguiente reactor de fase gaseosa solo en cantidades insignificantes, de manera que los monómeros olefínicos que reaccionan en el reactor de lecho fluidificado B son etileno y buteno-1.

40 En la tabla 2 se indican algunas propiedades estructurales (MIL, XS, unido a C₂H₄, unido a C₄H₈) del copolímero heterofásico preparado.

TABLA 1 – Condiciones de polimerización

Condiciones operativas – 1 ^{er} reactor	EJEMPLO 1	EJEMPLO 2
Temperatura (°C)	70	70
Presión (bar)	40	43
H ₂ (% molar)	1,2	0,4
C ₃ H ₆ (% molar)	98,8	99,6
C ₄ H ₈ (% molar)	-	-
C ₂ H ₄ (% molar)	-	-
Partición (% en peso)	80	79
Condiciones operativas – 2 ^o reactor		
Temperatura (°C)	79	79
Presión (bar)	18	16,4
H ₂ (% molar)	24	18
C ₃ H ₆ (% molar)	-	-
C ₄ H ₈ (% molar)	34	38
C ₂ H ₄ (% molar)	42	44

45 TABLA 2 – Copolímero final

	MIL (dg/min)	XS (% e.p.)	unido a C ₂ H ₄ (% e.p.)	unido a C ₄ H ₈ (% e.p.)
Ejemplo 1	58	11,1	14,3	3,8
Ejemplo 2	10	11,4	14,8	3,1

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la polimerización multietapa de olefinas en una secuencia formada por un primer reactor de suspensión y un segundo reactor de fase gaseosa, en el cual la transferencia de polímero desde el primer reactor al segundo reactor comprende las siguientes etapas:
 - a) calentar la suspensión de poliolefina descargada del primer reactor para evaporar el medio de polimerización líquido;
 - b) separar las partículas de poliolefina de la fase evaporada en al menos una cámara de separación;
 - c) transferir las partículas de poliolefina a dicho segundo reactor mediante un par de tolvas con esclusa que trabajan intermitentemente en paralelo, de tal manera, que una de dichas tolvas se llena continuamente con el polímero procedente de dicha cámara de separación y al mismo tiempo la otra se presuriza continuamente por medio de un gas que procede de dicho segundo reactor.
2. El proceso según la reivindicación 1, en que dicho primer reactor de polimerización es un reactor de ciclo continuo.
3. El proceso según la reivindicación 1, en que dicho segundo reactor de fase gaseosa se elige entre reactores de lecho fluidificado, reactores de lecho agitado y reactores de polimerización que tienen dos zonas diferentes de polimerización interconectadas.
4. El proceso según la reivindicación 1, en que la etapa a) se efectúa en una tubería encamisada con vapor a una temperatura comprendida en el intervalo de 80 a 100°C.
5. El proceso según la reivindicación 1, en que la etapa b) se efectúa en una cámara separadora de alta presión y en una cámara separadora de baja presión.
6. El proceso según la reivindicación 5, en que la cámara separadora de alta presión trabaja a una presión de 10 hasta 28 bar.
7. El proceso según la reivindicación 5, en que la cámara separadora de baja presión trabaja a una presión de 1,1 hasta 4,0 bar.
8. El proceso según la reivindicación 1, en que dichas tolvas de esclusa de la etapa c) trabajan en continuo según esta secuencia de operaciones:
 - (1) carga del polímero procedente de la etapa b), manteniendo la tolva aislada del segundo reactor;
 - (2) presurización con un gas que comprende la mezcla reactiva procedente del segundo reactor, manteniendo la tolva aislada de la cámara separadora de la etapa b).
9. El proceso según la reivindicación 8, en que durante dicha presurización (2) el polímero se descarga de dicha tolva de esclusa y se transfiere al segundo reactor.
10. El proceso según la reivindicación 8, en que una de dichas tolvas de esclusa está involucrada en la etapa (1) y la otra en la etapa (2).
11. El proceso según la reivindicación 1, en que dicho gas de presurización de la etapa c) procede de la línea de reciclaje de dicho segundo reactor en un punto situado más abajo del compresor y más arriba del intercambiador de calor.
12. Un aparato de polimerización constituido por un reactor anterior de suspensión, un subsiguiente reactor de fase gaseosa y un dispositivo de transferencia que transporta el polímero desde dicho reactor anterior hasta dicho reactor posterior, donde el reactor posterior de fase gaseosa tiene una línea externa R que recicla continuamente el gas fluidificante a través de dicho reactor. Dicho dispositivo de transferencia comprende:
 - un vaporizador para calentar la suspensión de poliolefina descargada de dicho reactor anterior;
 - al menos una cámara separadora para separar las partículas poliolefínicas de la fase evaporada;
 - un par de tolvas de esclusa, dispuestas en paralelo, conectadas directamente a dicha línea de reciclaje R de dicho reactor posterior y a la zona de polimerización del mismo.
13. El aparato según la reivindicación 12, que comprende una cámara separadora de alta presión y una cámara separadora de baja presión.
14. El aparato según la reivindicación 12, en que dicho par de tolvas de esclusa está situado por debajo de dicha, al menos una, cámara separadora y por encima del lecho polimérico de dicho reactor posterior.
15. El aparato según la reivindicación 12, en que dicho par de tolvas de esclusa va provisto de válvulas de descarga de fondo conectadas con dos tuberías de transferencia que trasladan alternativamente las partículas de polímero al lecho polimérico de dicho reactor posterior.

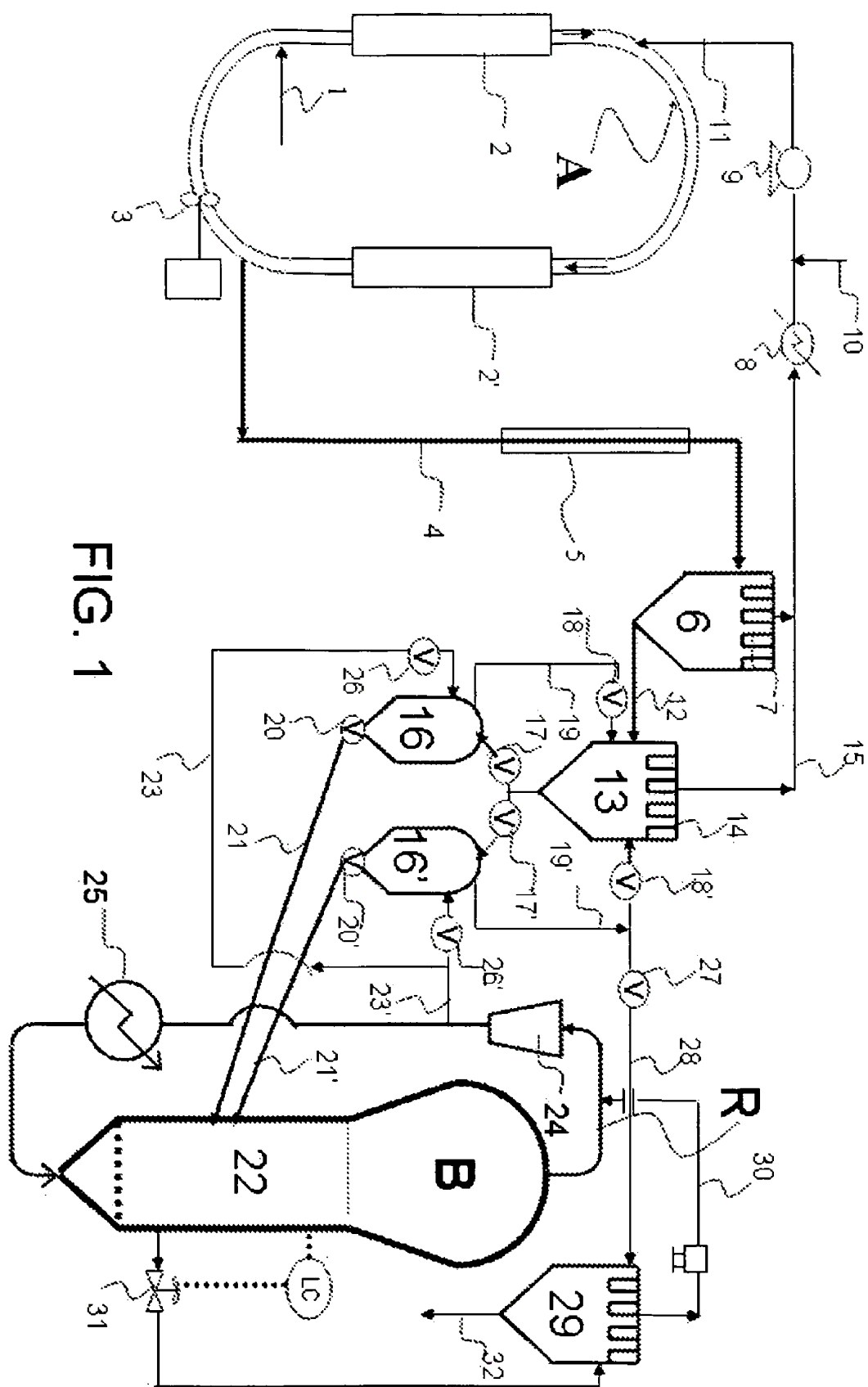


FIG. 1