

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 791**

51 Int. Cl.:

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05716635 .7**

96 Fecha de presentación: **08.02.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1713833**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.10.2006**

54 Título: **Uso de un reactor con un acabado superficial para la polimerización de polietileno**

30 Prioridad:
13.02.2004 EP 04100574

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.08.2012

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

72 Inventor/es:
**FOURGE, Louis y
VAN DER AUWERA, Marc**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 386 791 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

Uso de un reactor con un acabado superficial para la polimerización de polietileno.

La invención concierne a un nuevo acabado superficial de las partes interiores de un reactor de recirculación en bucle de suspensiones que previene la incrustación del reactor durante la polimerización de olefinas.

5 Es bien sabido que los polímeros de olefinas se pueden preparar por polimerización de olefinas en un diluyente o en monómeros que actúan como diluyentes. Sin embargo, se ha encontrado a escala industrial que cuando el polímero es insoluble o sustancialmente insoluble en el diluyente, el producto polímero tiene tendencia a depositarse en la pared del reactor de polimerización. Esta denominada "incrustación" conduce a una disminución de la eficiencia del intercambio de calor entre el grueso del reactor y el refrigerante en torno al reactor. En algunos
10 casos, la diferencia de temperaturas entre la temperatura del grueso del reactor y la temperatura del refrigerante (por ejemplo, un sistema de refrigeración con agua) puede aumentar con el tiempo a un considerable nivel, lo que significa que se debe terminar la tanda.

El "incrustación" está causado por una combinación de finos y la acumulación de carga electrostática en el polvo. Se han hecho intentos para evitar la incrustación añadiendo un agente de antidepósito al diluyente como
15 coadyuvante de procesamiento. Típicamente, el agente antidepósito actúa haciendo que el diluyente sea más conductor. Este impide en cierta cuantía la formación de carga electrostática, que es una causa de la acumulación de polímero en la pared del reactor.

El documento US 3995097 describe un procedimiento en el que se polimeriza una olefina en un diluyente hidrocarburo usando un catalizador que comprende óxido de cromo asociado con al menos uno entre los
20 compuestos sílice, zirconia o toria. Se dice que se reduce la incrustación del reactor añadiendo una composición que comprende una mezcla de sales de aluminio o cromo de un ácido alquilsalicílico y un alquilsulfosuccinato de un metal alcalino.

El documento EP 0005215 concierne a un procedimiento para polimerizar olefinas en un diluyente hidrocarburo usando nuevamente un catalizador que comprende un compuesto de cromo calcinado asociado con al menos uno
25 entre los compuestos sílice alúmina, zirconia o toria o usando un sistema catalítico tal como los dados a conocer en los documentos US 2908671, 3919185 y 3888835. El procedimiento usa un agente antiincrustación que comprende (a) un copolímero de polisulfona, (b) una poliamina polímera y (c) un ácido sulfónico soluble en aceite. En el Ejemplo, se usa el producto de adición Stadis 450 como agente antiincrustación.

El documento US 6022935 (equivalente a EP 0803514) describe un procedimiento para la preparación de polímeros de alquil C₂₋₁₂-1-eno usando un sistema catalítico que contiene un complejo de metaloceno. En el procedimiento se
30 usa un agente antiestático. Se dice que en general se pueden usar todos los agentes antiestáticos que son adecuados para polimerizaciones. Los ejemplos dados son mezclas de sales que comprenden sales cálcicas del ácido medialánico y sales de cromo del ácido N-estearilntranílico, jabones de ácido graso C₁₂₋₂₂ de ésteres sulfónicos de la fórmula general (RR')-CHOSO₃Me, ésteres de polietilenglicoles y ácidos grasos, y polioxietilen alquil éteres.
35

El documento EP 0820474 concierne a impedir problemas de formación de películas en reactores de fase gas en procesos de polimerización, que comprenden al menos un reactor de recirculación en bucle y seguidamente al
40 menos un reactor de fase gas. Estos problemas se combaten usando un agente que evita la incrustación que es una mezcla de sal de cromo del ácido alquil C₁₂₋₁₄ salicílico, un dialquilsulfosuccinato de Ca y un copolímero de alquilmacrilato con 2-metil-5-vinilpiridina en solución en xileno. Se mencionan catalizadores de tipo Ziegler y catalizadores de metaloceno.

A la vista de lo anterior, se verá que se conocen muchos así llamados agentes antiincrustación para uso en la polimerización de olefinas. Sin embargo, con los agentes antes conocidos, en particular en relación a los
45 procedimientos de polimerización en que se usan catalizadores del tipo de cromo o catalizadores Ziegler-Natta, ha habido un problema por la pérdida de actividad del catalizador debido a la presencia del agente de antiincrustación. Esto se deba al envenenamiento del catalizador, por ejemplo, por los grupos alcohol y sulfonato del agente antiincrustación.

Otros problemas con los agentes antes conocidos se refieren a problemas de toxicidad. Esto es una preocupación particular con Stadis 450, como se describe en EP 0005215.

50 El documento EP-A-0 107 127 da a conocer un procedimiento para producir poliolefinas. El reactor usado en este procedimiento es de acero inoxidable y tiene una rugosidad de 2,5 micrómetros o menos. La rugosidad de 2,5 micrómetros o menos se consigue por tratamiento mecánico (raedura) o pulido electrolítico.

Así, sigue habiendo necesidad de proporcionar nuevos procedimientos para evitar la incrustación en los procedimientos de polimerización de olefinas, especialmente en la polimerización de etileno y, más especialmente,

en la polimerización de polietileno de alto peso molecular.

Consecuentemente, la presente invención describe el uso de un reactor de recirculación en bucle en suspensión, en el que todas las partes internas del reactor en contacto con la suspensión se pulen primeramente por un procedimiento mecánico a un nivel de rugosidad de no más de 70 RMS (rugosidad media cuadrática) y seguidamente se pulen por un procedimiento químico o electroquímico a un nivel final de rugosidad de no más de 40 RMS, seleccionándose el material del reactor de acero al carbono.

Hay dos procedimientos para definir el nivel de rugosidad de una superficie: el valor de la rugosidad media aritmética R_a (CLA), especificado por los ensayos de las normas DIN 4762/1 o ISO/DIS 4287/1, y el valor de la rugosidad media cuadrática, R_q (RMS), especificada por los procedimientos de los ensayos de las normas DIN 4762/1 o ISO/DIS 4287/1.

R_a es el valor de la media aritmética de todas las distancias absolutas y del perfil de rugosidad R de la línea central con la longitud de medida l_m : puede escribirse como

$$R_a = 1/l_m \int_{x=0}^{x=l_m} |y(x)| dx$$

R_q se define como el valor de RMS de un perfil calculado sobre una longitud individual de muestreo, pero se puede expresar como el resultado medio de 5 longitudes consecutivas de muestreo l_m : se puede expresar como

$$R_q = \text{sqrt}(1/l_m \int_{x=0}^{x=l_m} y^2(x) dx)$$

En la presente invención se adoptó el procedimiento de RMS.

Preferiblemente el nivel de rugosidad final es de aproximadamente 32 RMS (0,8 micrómetros).

El material del reactor se puede seleccionar entre aceros al carbono. Típicamente, el nivel de rugosidad del material no tratado es de como mínimo 250 RMS.

El pulido mecánico es conocido en la técnica y usa consecutivamente papeles de arena adherida de un grosor apropiadamente decreciente. Típicamente, el pulido mecánico permite rebajar la rugosidad a un valor de aproximadamente 63 RMS.

El pulido electroquímico es conocido en la técnica y se describe, por ejemplo, en el documento US-A-4.772.367 que describe un procedimiento de pulido y/o ataque de las superficies interiores de tubos con una cabeza de pulido. La cabeza de pulido comprende una pared exterior dieléctrica que delimita una brecha estrecha de trabajo respecto a la superficie a pulir para que el electrolito fluya a través de tal brecha.

También es conocido el pulido químico en la técnica, que se describe, por ejemplo, en el documento US-A-5.047.095. Se tratan usando una técnica de pulverización objetos grandes tales como partes del reactor. Para tubos o conductos, la solución de tratamiento se bombea a través del tubo. La cantidad de metal eliminado se controla por el tiempo de inmersión, mientras que la velocidad de eliminación de metal se controla por la concentración de la solución de pulido. Típicamente, la velocidad de eliminación de metal es de 1 a 3 micrómetros/min.

Típicamente, la solución acuosa de pulido tiene un pH de 1 a 6, preferiblemente de 3,5 a 5. Como ingrediente principal comprende ácido ortofosfórico y/o ácidos fosfóricos condensados y/o sus sales solubles en agua, y uno o varios ácidos carboxílicos que tienen uno o dos grupos carboxílicos por molécula, opcionalmente uno o varios tensioactivos, y opcionalmente uno o varios inhibidores de corrosión.

Preferiblemente, como componente fosfato se usan sales de metales alcalinos o amónicas del ácido ortofosfórico y/o ácidos fosfóricos condensados.

Entre las sales de metales alcalinos adecuadas figuran sales sódicas, potásicas, de rubidio o cesio. Las sales de metales alcalinos preferidas son las sódicas y potásicas.

Las sales de amonio adecuadas contienen un catión NH_4^+ o uno o varios sustituyentes orgánicos en el átomo de nitrógeno, siendo los preferidos mencionados sustituyentes alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono. Las

sales más preferidas son las sales de NH_4^+ .

Típicamente, la solución acuosa contiene de 0,2 a 12% en peso del componente fosfato. Las cantidades en peso son en relación a la solución preparada para uso.

5 Se usan compuestos individuales o mezclas de ácidos dicarboxílicos y tricarboxílicos en cantidades de 0,01 a 1% en peso.

Los tensioactivos, si se usan, se pueden añadir en cantidades de como máximo 2% en peso, preferiblemente de 0,005 a 2% en peso.

Si se usan, se pueden añadir inhibidores de corrosión en cantidades de como máximo 0,2%, preferiblemente de 0,01 a 0,2% en peso.

10 El pulido se realiza a una temperatura de 20 a 60°C, preferiblemente a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C).

El tiempo de tratamiento depende de la naturaleza del material y el nivel de rugosidad final a alcanzar. Típicamente es de 10 a 60 min.

15 Preferiblemente, la solución se circula con el fin de separar partículas de metal e impurezas, aumentando así la velocidad de liberación de metal.

El pulido químico comprende las etapas de:

desengrase y activación de las superficies (pretratamiento);

pulido y limpieza con la solución de pulido (tratamiento);

pasivación y secado (postratamiento).

20 La enjuagadura con agua se realiza entre cada etapa.

Típicamente, con aproximadamente 1 l de solución de pulido se puede tratar 0,1 dm² de superficie

Las superficies internas acabadas del reactor tienen un nivel de rugosidad inferior a 1 μm y están exentas de manchas y fisuras.

25 Se ha observado que el pulido de superficies internas del reactor es particularmente útil en la polimerización de etileno, más en particular en la polimerización de polietileno de alto peso molecular.

30

35

40

REIVINDICACIONES

1. Uso en la producción de un polietileno de un reactor de recirculación en bucle en suspensión en el que todas las partes internas en contacto con la suspensión se pulen primeramente por un procedimiento mecánico a un nivel del valor de la rugosidad de como máximo 70 RMS y posteriormente se pulen por un procedimiento químico o electroquímico, a un nivel final de como máximo un valor de la rugosidad de 40 RMS, en el que el material del reactor se selecciona de acero al carbono.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el segundo procedimiento de pulido es un pulido químico.
3. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el pulido químico se realiza con una solución acuosa que tiene un pH de 1 a 6.
4. Uso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la solución acuosa comprende:
 - (a) ácido ortofosfórico y/o ácidos fosfóricos condensados y/o sales solubles en agua de los mismos y
 - (b) uno o varios ácidos carboxílicos que tienen dos o tres grupos carboxílicos.
5. Uso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la cantidad del componente fosfato es de 0,2 a 12% en peso, en relación al peso de la solución acuosa final usada.
6. Uso de acuerdo con la reivindicación 4 o la reivindicación 5, en el que la cantidad de ácido carboxílico es de 0,01 a 1% en peso, en relación al peso de la solución acuosa final usada.
7. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que el pulido se realiza a temperatura ambiente.