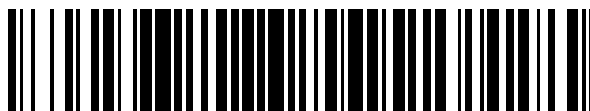


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 200**

51 Int. Cl.:
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10195302 .4**
96 Fecha de presentación: **16.12.2010**
97 Número de publicación de la solicitud: **2336200**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.06.2011**

54 Título: **Operación de un procedimiento para la fabricación de polilefina en múltiples reactores**

30 Prioridad:
17.12.2009 US 653775

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.11.2012

73 Titular/es:
INEOS USA, LLC (100.0%)
3030 Warrenville Road, Suite 650
Lisle, IL 60532, US

72 Inventor/es:
GESSNER, MARK y
PROMEL, MICHEL

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 390 200 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

Operación de un procedimiento para la fabricación de poliolefina en múltiples reactores

Antecedentes de la invención

5 La invención se refiere a un procedimiento mejorado para la fabricación de una composición polimérica de olefina, en particular polietileno, que incorpora dos o más zonas de reacción en una configuración optimizada que mejora las transiciones de producto y proporciona un control de calidad mejorado del reactor.

10 Descripción del estado del arte

El uso general de dos reactores en serie para la fabricación de una composición polimérica de olefina es descrito en el estado del arte y anticipado adicionalmente por la patente de los Estados Unidos No. 6.586.537, cuya divulgación se incorpora aquí por referencia en su totalidad. En la patente '537, se describe un procedimiento que es adecuado para la producción de grados de polímero olefínico incluyendo composiciones poliméricas de etileno que incluyen un polímero (A) y un polímero (B) que tienen diferente contenido de comonomero y diferente masa molecular. Tales grados de polímero son denominados en la industria como grados "bimodal" o "multimodal". El uso de dos reactores en serie para producir grados de PE bimodal y sus ventajas específicas son descritas en la patente de los Estados Unidos No. 6.225.421 (Poliolefinas Solvay), cuya divulgación se incorpora aquí por referencia en su totalidad. El uso de un sistema de eliminación del gas liviano a una presión intermedia entre dos zonas de reacción que hace uso de un fraccionador se da a conocer en el documento WO 2006/015807, cuya divulgación se incorpora aquí por referencia.

Los sistemas generales de muestreo de polímeros son bien conocidos y aplicados en el arte, por ejemplo, las patentes de los Estados Unidos Nos. 3.556.730, 4.469.853, 6.037.184 y 6.042.790, así como WO/05080441.

En los sistemas de múltiples reactores divulgados en el estado del arte, la optimización de las transiciones entre productos bimodales y monomodales y los métodos por medio de los cuales el primer reactor puede ser muestreado y analizado para el control de calidad no son ni enseñados ni sugeridos.

La presente invención proporciona un proceso optimizado que puede ser utilizado para la fabricación de los grados bimodales o monomodal utilizando una amplia variedad de catalizadores, incluyendo catalizadores de Ziegler o catalizadores de cromo que superan las deficiencias de los sistemas del estado del arte.

35 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una representación esquemática que muestra la primera zona de reacción, la bajada del primer reactor a través del hidrociclón al sistema de eliminación del gas liviano de presión intermedia, y el sistema de muestreo de hojuelas del polímero (A).

La Figura 2 es una representación esquemática que muestra la segunda zona de reacción, la bajada del segundo reactor al(a los) tanque(s) de recuperación del condensado, la compresión de los gases de hidrocarburos, y el sistema diluyente y de recuperación de comonomero.

La Figura 3 es una representación esquemática que muestra un proceso no de acuerdo con la invención que se discute en el Ejemplo 4.

Resumen de la invención

Un procedimiento para la fabricación de polímeros olefínicos en el cual los gases ligeros y el polímero pueden ser muestreados entre los reactores, y en donde se trata el efluente de al menos el segundo reactor en dos o más columnas de reciclaje de tamaño similar, la configuración de tales columnas puede alterarse fácilmente a un operación en serie o en paralelo para la fabricación de polímeros diferenciados o no diferenciados, respectivamente. En particular, una transición entre la producción de un polímero diferenciado y uno no diferenciado se puede lograr mediante la transición de los reactores de polimerización de producción de una composición polimérica diferenciada de olefina, por ejemplo, etileno, a la producción de una composición polimérica de olefina no diferenciada en donde la relación de hidrógeno con respecto a la olefina en cada reactor se cambia al punto de referencia deseado para la resina no diferenciada antes de cambiar la relación de comonomero con respecto a la olefina en cada reactor. De acuerdo con el procedimiento de la invención, las columnas de reciclaje se puede colocar en una configuración en serie para un funcionamiento diferenciado y convertirlas fácilmente a través de la dirección de flujo simple y cambios de ubicación de la alimentación en una configuración paralela para una operación no diferenciada.

El proceso de la invención se refiere a un procedimiento para fabricar una composición polimérica de olefina en al menos dos reactores de zonas de reacción que están configurados en serie, los cuales pueden ser reactores de suspensión, y que puede ser reactores de bucle cerrado tubulares alargados. Los reactores en serie pueden ser operados para producir polímeros en cada reactor sustancialmente con las mismas condiciones en cada reactor (es

decir, composiciones poliméricas de olefina no diferenciadas, conocidas también como polímeros "monomodales") o con condiciones diferenciadas en cada reactor (es decir, composiciones poliméricas de olefina diferenciadas, también conocidas como polímeros "bimodales").

- 5 Para los propósitos de la invención descrita, las condiciones diferenciadas del reactor son aquellas en donde el contenido de comonomero, el peso molecular, y/o el índice de fluidez del polímero producido en cada reactor difieren en al menos 50%. Para los propósitos de esta descripción, condiciones no diferenciadas del reactor son aquellas en las que el contenido de comonomero, el peso molecular, y/o el índice de fluidez del polímero producido en cada reactor difieren en al menos 50%.

10 Descripción detallada del proceso

- 15 De acuerdo con el procedimiento de la invención, al menos una olefina, por ejemplo, etileno, se polimeriza en forma continua en una primera zona de reacción / reactor en presencia de un diluyente (D), y un catalizador con el propósito de producir una suspensión (S) que comprende al diluyente (D) y partículas sólidas de un polímero de olefina, por ejemplo, polietileno. En las etapas de polimerización, se debe entender generalmente que, aparte de una o más olefinas y el diluyente, otros reactivos pueden estar presentes, incluyendo cocatalizadores (en particular, alquilos) y otros agentes de control de peso molecular tales como el hidrógeno.

- 20 La suspensión polimérica (S) puede ser retirada de cualquier punto del reactor por cualquier medio conocido, tal como de forma continua o a través de columnas de sedimentación o una combinación de la extracción continua y la discontinua. Se prefiere que la extracción se haga en un lugar, por ejemplo, en el bucle de un reactor de bucle, donde la suspensión de la reacción es más concentrada y más arriba de las alimentaciones del monómero y del catalizador, por ejemplo desde el exterior de un recodo que se curva hacia arriba de la sección horizontal inferior del bucle. Alternativamente, la extracción puede hacerse en un punto del bucle que sea representativo de la concentración promedio de sólidos en el bucle tal como desde una sección vertical, preferiblemente de flujo ascendente, más de 10 a 20 diámetros de tubería hacia abajo de un recodo u obstáculo.

- 30 En una realización preferida, la suspensión de polímero extraída (S) se envía entonces a un concentrador, en el que, por un lado, se forman y separan una corriente (F) que comprende diluyente (D) y partículas finas de catalizador y/o polímero y, por otra parte, una suspensión concentrada (SC) de partículas de polímero (A). En una realización alternativa, se omite este concentrador.

- 35 La corriente (F) se extrae del concentrador y se recicla hacia el primer reactor de polimerización bajo un flujo controlado. El flujo de la corriente (F) puede ser variado para controlar el % promedio en peso de la concentración de sólidos de la suspensión de polímero (S) dentro del primer reactor de polimerización mientras se mantiene una mayor concentración de sólidos en la corriente (CS).

- 40 La suspensión de partículas de polímero (A) se introduce luego en un sistema de eliminación del gas ligero en donde se evapora una parte de la corriente en suspensión. Un sistema preferido de remoción del gas ligero sistema de eliminación comprende un tanque de recuperación del condensado agitado y con camisa de vapor que opera a una presión intermedia (> 344 kPa y < 2068 kPa (> 50 y < 300 libras-fuerza por pulgada cuadrada manométrica (psig))) menor que la del primer reactor, y una columna de fraccionamiento que incluye un condensador en la parte superior que está directamente conectado al costado del vapor del tanque antes mencionado.

- 45 El término "columna de fraccionamiento" o "fraccionador" se refiere a cualquier dispositivo de fraccionamiento que contiene al menos 2 etapas teóricas. El fraccionador contiene desde 2 hasta 10 platos reales, y puede contener de 4 a 8 platos reales. Los platos deseados son aquellos capaces de manejar algunos sólidos sin taponamientos, tales como platos de "doble flujo". En otra realización del proceso, el condensador de la parte superior es un condensador de flujo en espiral que está conectado directamente a la parte superior de la columna de fraccionamiento.

- 50 Una camisa de vapor sobre el tanque de recuperación del condensado actúa de manera similar a un rehervidor tubular, ya que proporciona calor en la parte inferior de la columna de fraccionamiento, pero con la ventaja de un tanque agitado para recoger los sólidos. El vapor se mueve hacia arriba de la columna y la mayor parte del diluyente y también cualquier comonomero pesado, por ejemplo, hexeno, es condensado por el condensador de la parte superior y cae en forma de un líquido junto con cualquiera de los finos de poliolefina depurados hacia el tanque de recuperación del condensado en donde se recolecta la suspensión de sólidos (CS') que contiene partículas de polímero (A). La corriente de CS' tiene típicamente una concentración de sólidos entre 30% en peso y 60% en peso, pero se controla preferiblemente alrededor de 45 a 50% en peso de sólidos mediante la adición de diluyente reciclado que entra en el sistema directamente al tanque u opcionalmente a la(s) etapa(s) superior(es) de la torre depuradora (para promover la depuración de las escamas durante el arranque). El proceso es capaz de utilizar el diluyente reciclado que contiene comonomero pesado, por ejemplo, isobutano que contiene hexeno, (versus diluyente puro, por ejemplo isobutano puro) que reduce la demanda de diluyente puro.

- 65 En un sistema preferido de remoción de gas ligero, la mayor parte de los vapores de cabeza, libres de finos de

- polímero debido a la acción depuradora de la corriente de diluyente líquida que se mueve hacia abajo de la columna, son removidos de la parte superior de las columnas y son enviados a un sistema de reciclado para la recuperación. Al menos parte de esta corriente es removida y enviada a un dispositivo analítico que es capaz de medir el gas ligero, por ejemplo, concentraciones de hidrógeno y de etileno. Esta corriente está libre de polímeros así que no se requiere de filtración adicional antes de entrar al dispositivo analítico, por ejemplo, un cromatógrafo de gases. En una realización preferida del proceso se utiliza luego la información analítica resultante para controlar la concentración de al menos uno de los reactivos clave, por ejemplo, hidrógeno y/o etileno, en la primera zona de reacción, por medio del control directo de la cantidad del(de los) reactante(s) alimentado(s) a la primera zona de reacción.
- La suspensión de partículas de polímero (A) o CS' (con las concentraciones más bajas de gases ligeros en la fase líquida) se transfiere entonces, utilizando una bomba centrífuga, preferentemente una serie de bombas de impulsor abierto, desde el fondo del tanque de recuperación del condensado de presión intermedia a una segunda zona de polimerización. La corriente de CS' tiene típicamente una concentración de la suspensión de al menos 30% en peso, preferiblemente de 40 a 60% en peso, más preferiblemente de 45 a 55% en peso de sólidos.
- En una realización preferida del proceso, al menos parte de esta corriente que contiene la suspensión (CS') se recircula de nuevo a la suspensión dentro del tanque de recuperación del condensado. Opcionalmente, los medios de inyección pueden proporcionar agitación adicional en el tanque, y una porción de la suspensión recirculada es removida para ser tratada con el fin de separar una muestra de las partículas sólidas de polímero para el análisis de control de calidad.
- Un dispositivo preferido para separación de la muestra contiene un tanque filtro dentro del cual se llena un volumen entre dos válvulas automatizadas, a continuación se descarga en el tanque filtro a una presión baja, se purgan los hidrocarburos vaporizados con un gas inerte y se remueven, dejando una muestra (o "escama") del polímero (A) en el filtro, que puede ser removido para su análisis después de la apertura manual del tanque filtro.
- La capacidad para muestrear tanto las escamas como los gases superiores en la primera zona del reactor es deseable tanto para la producción diferenciada y/o no diferenciada como las transiciones entre la producción diferenciada como no diferenciada (y viceversa), se simplifica por medio del uso de los sistemas anteriores de remoción de gas ligero y de muestreo.
- La parte de la corriente (CS') no recirculada anteriormente se envía a un reactor de polimerización posterior en el que se polimeriza al menos una olefina con el fin de formar un polímero de olefina (B) y para producir una suspensión (S') que contiene el diluyente (D) y partículas de una composición polimérica de olefina de polímero que comprende al polímero (A) y al polímero (B). Se añade diluyente, preferiblemente diluyente del sistema de reciclado, (preferiblemente en combinación con comonomero fresco, por ejemplo, hexeno) al segundo reactor con el fin de controlar la concentración de sólidos.
- Como en el caso del reactor de más arriba, la suspensión polimérica (S') puede ser extraída del segundo reactor de polimerización usando cualquier técnica conocida. Se prefiere que la extracción se haga en un sitio, por ejemplo, en el bucle del reactor de bucle, donde la suspensión de la reacción es más concentrada y se encuentra más arriba de las alimentaciones de monómero y de catalizador.
- En una realización preferida, la suspensión polimérica se extrae continuamente a través de una o más válvulas y la suspensión extraída (S') se calienta mediante un calentador para la suspensión en línea. Donde se emplean múltiples líneas de extracción, se prefiere que cada línea de extracción cuente con un calentador dedicado para la suspensión.
- La temperatura de salida de cada uno de los calentadores para la suspensión en paralelo puede ser controlada en forma independiente, en general, para que sea mayor a 5° C, preferiblemente mayor a 10° C, por encima del punto de rocío durante un tiempo suficiente para que el diluyente de la suspensión sea esencialmente vaporizado.
- La(s) corriente(s) extraída(s) S' se bajan hasta uno o más tanques de separación a una presión más baja que la del reactor para separar el vapor de los sólidos del polímero desgasificados. Opcionalmente, cada línea de extracción puede contar con un tanque de separación paralelo independiente. En una realización, el tanque principal de separación de baja presión es al menos entonces de 138 kPa manométricos (20 psig), y se remueve el polímero desgasificado directamente de este tanque.
- Opcionalmente, la separación principal puede ser a una presión tal que el vapor de la parte superior pueda condensarse contra el agua de refrigeración disponible (por ejemplo, entre 10° C y 40° C) y el vapor condensado se bombea de nuevo al sistema de reacción. El producto extraído de un separador primario de media o alta presión es bajado entonces de forma continua o intermitente a un separador de baja presión o a una columna de purga que opera entre 35 y 207 kPa manométricos (5 y 30 psig), preferiblemente menos de 138 kPa manométricos (20 psig). De esta forma, los sólidos del sistema de bajada pueden garantizar un flujo de polvo confiable, reduciendo al mínimo

las fugas de vapor. El producto final es removido del separador de baja presión o compartimiento de purga.

5 Los vapores de hidrocarburos de la parte superior del(de los) tanque(s) anterior(es) se comprimen al menos hasta 1240 kPa manométricos (180 psig), y son enviados al sistema de separación para la recuperación de hidrocarburos y reutilizados. El propósito de un sistema de separación más adelante es la de separar los gases ligeros (por ejemplo, etileno) para ser removidos y tratados adicionalmente, mientras se mantiene la mayor parte del diluyente (por ejemplo isobutano) y del comonomero (por ejemplo hexeno) para su reutilización en los reactores. Para los grados bimodales, el primer reactor es un homopolímero o casi un homopolímero de manera que se requiere de un tratamiento especial (separación casi completa del comonomero, por ejemplo, hexeno, del diluyente, por ejemplo, isobutano, de tal manera que puede enviarse al primer reactor una corriente pura de diluyente).

15 Una realización preferida del proceso utiliza dos columnas de tamaño similar que se pueden poner en una configuración en serie para la producción bimodal (por ejemplo, el comonomero de hexeno se separa en la parte inferior de la primera columna, que es alimentado sólo al segundo reactor) y que puede ser fácilmente convertida a través de simples cambios de dirección del flujo y de localización de la alimentación en una configuración paralela para la producción monomodal (por ejemplo, el comonomero de hexeno no es separado del diluyente y es alimentado a cualquier reactor).

20 El término "polímeros de olefina" tal como se utiliza aquí incluye tanto los homopolímeros de una olefina como los copolímeros de una olefina, con una o más de otras olefinas (o monómeros) que se puede copolimerizar con la olefina. Las olefinas posibles incluyen el grupo de 1-olefinas que comprenden de 2 a 12 átomos de carbono, y en particular de etileno, propileno, buteno, octeno y hexeno.

25 El diluyente (D) puede ser cualquier diluyente que sea líquido bajo las condiciones de polimerización y en el cual la mayor parte del polímero formado sea insoluble bajo esas condiciones. El diluyente es preferiblemente un hidrocarburo alifático acíclico que contiene de 3 a 8 átomos de carbono, y en particular puede ser seleccionado entre el grupo que comprende propano, isobutano, pentano y hexano. El isobutano es un diluyente particularmente preferido para uso en el proceso de la invención.

30 En las zonas de polimerización, cualquier catalizador que permita que olefinas se polimericen puede ser utilizado. Estos pueden incluir los catalizadores del tipo Ziegler, catalizadores con base en cromo o vanadio, catalizadores de metaloceno, así como aquellos catalizadores con base en metales de transición. Un cocatalizador, que puede ser un compuesto alquilico de aluminio, también puede ser añadido al(a los) reactor(es) de polimerización.

35 Para los propósitos de la presente invención, índice de fluidez MI2, respectivamente M15, se entiende que denotan los índices de fluidez medidos de acuerdo con la norma ASTM Estándar D 1238 (1986) a una temperatura de 190° C y bajo una carga de 2,16 kg, respectivamente 5 kg.

40 Un polímero preferido de olefina diferenciada comprende una composición de copolímero de etileno bimodal, donde de 30 a 70% de la composición total es un primer bloque, preferiblemente formado en el primer reactor, y dicho primer bloque de polímero de etileno tiene un contenido de comonomero en el rango de 0 a 0,5% en peso con un índice de fluidez MI2 de aproximadamente 5 a 1000 g/10 min, y donde de 30 a 70% de la composición total es un segundo bloque, preferiblemente formado en el segundo reactor, y dicho segundo bloque es un copolímero de hexeno y etileno que tiene un índice de fluidez MI5 de 0,01 a 2 g/10 min y un contenido de hexeno-1 en peso de 1 a 6%. En un proceso no diferenciado preferido, los materiales elaborados en la primera y segunda zonas de reacción tienen el mismo o casi el mismo, índice de fluidez y contenido de comonomero.

50 En un proceso que tiene condiciones diferenciadas del reactor, puede elaborarse en el primer reactor ya sea el material polimérico de bajo peso molecular (alto índice de fluidez) o de alto peso molecular (bajo índice de fluidez) en el primer reactor. Se prefiere que el polímero de más bajo peso molecular sea elaborado en el primer reactor. La concentración de hidrógeno en el reactor se utiliza para controlar el peso molecular en el reactor de bajo peso molecular. Este producto de bajo peso molecular es preferiblemente un homopolímero o casi un homopolímero, que contiene preferiblemente menos de 0,1% en peso de comonomero.

55 Un control confiable, en particular la puesta en marcha, el cambio de velocidad y el cambio de grado, de procesos en un reactor múltiple requieren de información oportuna y precisa relacionada con las condiciones de la polimerización, y el producto asociado formado, para cada reactor. Esto requiere de la capacidad para predecir en forma precisa y sistemática y/o de un muestreo representativo tanto de los fluidos de la reacción como de los productos poliméricos al mismo tiempo que se minimiza el tiempo que tardan el muestreo y el análisis.

60 En una realización preferida del proceso, se toma un chorro de la muestra de una suspensión que contiene partículas del polímero (A), a través de un filtro para la muestra, utilizando una secuencia controlada de válvulas automatizadas de encendido y apagado que realizan al menos las etapas siguientes:

65 a) parte de la suspensión se recoge en un volumen entre dos válvulas, A y B

b) la válvula B se abre, enviando la suspensión al filtro de la muestra que se purga a una presión < 138 kPa manométricos (20 psig).

c) una muestra de polímero (A) es atrapada en el filtro

d) se evaporan y remueven el diluyente (D) y otros hidrocarburos

5 e) después de enjuaga el tanque de filtrado de la muestra con gas inerte y despresuriza completamente, se remueve la muestra desgasificada de polímero (A) para el análisis.

10 En una realización alternativa, la muestra que contiene las partículas del polímero (A) se puede recoger más arriba del concentrador de la suspensión o puede ser extraída directamente del primer reactor. En otra realización alternativa, la muestra se toma de la suspensión concentrada más abajo del concentrador.

15 En un proceso preferido de acuerdo con la invención, el análisis del polímero (A) se utiliza para controlar una o más condiciones en el primer reactor, siendo algunos ejemplos las concentraciones de reactivos, preferiblemente de hidrógeno y/o de monómero, concentraciones, o temperatura del reactor, que se utilizan para el control de calidad del producto final.

20 Un proceso preferido de acuerdo con la invención utiliza dos columnas de tamaño similar que se pueden colocar en una configuración en serie para una operación diferenciada (por ejemplo, el hexeno se separa en la parte inferior de la primera columna, que es alimentado únicamente al reactor de polimerización de alto peso molecular) y fácilmente convertible a través de cambios simples en la dirección de flujo y de ubicación de la alimentación hasta una configuración paralela para operación no diferenciada (por ejemplo, el hexeno no se separa del diluyente y se alimenta a cualquiera o a ambos reactores).

25 En una realización del proceso, adecuada para la producción de polímeros no diferenciados, las columnas de reciclaje se alinean de manera independiente y en paralelo con una parte del flujo del(de los) tanque(s) de separación que se comprime en el(los) compresor(es), se introduce en una columna de reciclaje en un punto de alimentación en una etapa en el medio de la columna. El resto del flujo se envía a una columna de reciclaje también en un punto de alimentación en una etapa en el medio de la columna. Desde la parte inferior de la columna se envían el diluyente recuperado, por ejemplo isobutano, y el comonomero, por ejemplo hexeno, al segundo reactor y al tanque intermedio de recuperación del condensado o a la primera zona/reactor de reacción de la polimerización. Los gases ligeros de la parte superior que contienen monómero sin reaccionar, por ejemplo etilenglicol, se remueven de la parte superior de las dos columnas para su posterior tratamiento externo y recuperación.

35 En una realización alternativa del proceso, adecuada para la producción de resinas diferenciadas, todo el flujo del(de los) tanque(s) de separación que se comprime en el compresor(es) se envía a una columna de reciclaje, que es la primera columna en la configuración en serie, y se introduce en una etapa de alimentación que se encuentra dentro de la tercera parte inferior de todas las etapas de columna. En la realización preferida para la producción diferenciada, todo el comonomero, por ejemplo hexeno, y parte del diluyente, por ejemplo isobutano, se recoge en la parte inferior de la columna y se envía al segundo reactor (típicamente el reactor de alto peso molecular), y opcionalmente, al tanque de recuperación del condensado del sistema de remoción del gas ligero. El hidrógeno sin reaccionar, parte del monómero de etileno sin reaccionar, y otros gases ligeros salen por la parte superior del condensador para la columna de reciclaje y se remueven por medio de tratamiento externo adicional y recuperación. El resto del diluyente, por ejemplo isobutano, junto con el resto del monómero de etileno se remueven a través de una extracción de vapor desde una etapa cercana a la parte superior de la primera columna de reciclaje y se introduce a una segunda columna de reciclaje en una etapa de alimentación intermedia.

50 La segunda columna de reciclaje actúa para remover el resto del monómero sin reaccionar, por ejemplo etileno, que sale desde la parte superior del condensador de la parte superior y se remueve para un tratamiento externo adicional y recuperación. La mayor parte del diluyente puro, por ejemplo isobutano, sale de la parte inferior de la segunda columna de reciclaje para su uso en el reactor de bajo peso molecular, que es preferiblemente el primer reactor. Opcionalmente, parte de este isobutano también pueden ser enviado al tanque de recuperación del condensado del sistema de remoción del gas ligero. La velocidad de flujo de extracción del vapor (entre las columnas) se puede variar para controlar el nivel de diluyente, por ejemplo isobutano, en el tanque de almacenamiento del reciclaje asociado con el reactor de bajo peso molecular (es decir, el diluyente isobutano desde la parte inferior de la segunda columna de reciclaje). El nivel de diluyente, por ejemplo isobutano, más comonomero, por ejemplo hexeno, en el tanque de reciclaje asociado con el reactor de alto peso molecular se puede controlar en el mismo método que se utiliza normalmente para la operación individual en paralelo (es decir, la adición de diluyente externo, por ejemplo, isobutano, para compensar el diluyente que sale con el etileno en la parte superior de la columna). La temperatura de los fondos de cada una de las columnas se controla normalmente mediante la variación del flujo de vapor hacia el rehervidor.

65 Típicamente, el índice de fluidez de las olefinas polimerizadas se controla mediante la manipulación de la relación de la temperatura y/o el hidrógeno con respecto a la concentración de etileno en el(los) reactor(es). El control de la densidad del producto se hace típicamente por medio de la manipulación de la concentración de hexeno con respecto a la de etileno en el(los) reactor(es). Para los grados diferenciados y no diferenciados de los productos, se

mantiene preferiblemente constante en cada reactor la concentración de etileno (aunque un grado diferenciado puede tener una referencia diferente de concentración de etileno que el producto no diferenciado), el índice de fluidez se controla en última instancia por medio del hidrógeno alimentado al reactor y la densidad se controlada en última instancia por medio del comonomero (por ejemplo hexeno) alimentada al reactor.

5 Para un proceso de acuerdo con la invención, la transición de grados diferenciados a no diferenciados puede ser realizado sin ninguna interrupción del flujo de catalizador e implica la transición de condiciones en el primer reactor (es decir, temperatura, presión, flujo de hidrógeno, flujo de hexeno), las condiciones en el sistema de remoción del gas ligero, los tanques de recuperación del condensado (es decir, presión), las condiciones en el segundo reactor (es decir, flujo de hidrógeno, presión), así como simples cambios de la válvula de la tubería para convertir de una operación en serie a una operación en paralelo. Un ejemplo de un proceso para la transición es el siguiente:

- 1) cambiar el flujo de hidrógeno a aquel requerido para el nuevo producto en el primer reactor,
- 15 2) aumentar lentamente la presión en el sistema de remoción del gas ligero (mínimo 35 kPa manométricos (5 psig) por 20 minutos, máximo 138 kPa manométricos (20 psig) por 20 minutos), y al mismo tiempo aumentar la presión del segundo reactor a una velocidad similar para mantener un diferencial de presión positivo constante (al menos 70 kPa (10 psi)) entre la descarga del primer reactor y el segundo reactor.
- 20 3) Cuando se logra la presión correcta del segundo reactor para el producto no diferenciado, se cambia el flujo de hidrógeno a aquel requerido para alcanzar el índice de fluidez deseado para la olefina polimerizada en el segundo reactor.
- 4) Se hacen cambios en la válvula para poner las columnas de reciclaje en operación en paralelo.
- 5) Se ajusta la velocidad de flujo del comonomero en ambos reactores a aquella del producto no diferenciado, controlando la densidad del producto final.
- 25 6) La concentración de etileno para ambos reactores puede ajustarse lentamente al nuevo valor de referencia para el producto no diferenciado mediante el ajuste de la velocidad de flujo del etileno en cada reactor (preferiblemente a una velocidad de cambio entre 0,1% por 20 minutos, hasta 0,5% por 20 minutos) .

El proceso de la invención resulta en una transición que puede ser completada en aproximadamente 8 hasta aproximadamente 12 horas, y posiblemente en aproximadamente 8 hasta aproximadamente 10 horas. Para tales transiciones se prefiere muestrear el producto polimérico de cada zona de reacción a una frecuencia preferiblemente entre 2 a 4 horas. Siguiendo este orden de transición preferido, es posible evitar el taponamiento u obstrucción del gas en cualquiera de los reactores, lo que resulta en tiempos de transición más rápidos sin tener que detener el proceso de polimerización en curso.

35 Ejemplo 1

La producción de un polímero grado bimodal diferenciado se llevó a cabo utilizando el procedimiento de la invención descrito aquí y la planta descrita en las Figuras 1 - 2. El etileno fue polimerizado en forma continua en el primer reactor de bucle 1 que fue cargado con isobutano, por medio de un catalizador de tipo Ziegler para formar una suspensión que comprende aproximadamente 35% en peso de partículas de un homopolímero de etileno de bajo molecular peso. La temperatura en el reactor 1 era aproximadamente de 96° C (205° F), y la presión era aproximadamente de 3792 kPa manométricos (550 psig). El reactor 9 fue alimentado continuamente con etileno a una velocidad de 1,26 kgs⁻¹ (10 kpph). Algo de la suspensión de partículas de polímero formadas en el reactor 1 fue extraída de manera continua a través de la línea 3 a razón de 6,43 kgs⁻¹ (51 kpph). El reactor 1 fue alimentado con el diluyente de isobutano reciclado a partir de la columna de destilación 37 abastecida a través de la línea 19 a una velocidad total de 1 kgs⁻¹ (8 kpph). La suspensión (S) contenía aproximadamente 35% en peso de partículas de polímero y fue enviada en forma continua al separador de hidrociclón 4. El funcionamiento del separador de hidrociclón fue controlado por medio del control de velocidad de la bomba 6 y la válvula de control 5 a fin de obtener una corriente (F) que sale del hidrociclón y regresa al reactor 1 a través de la línea 7 a una velocidad de 4 kgs⁻¹ (32 kpph), y una suspensión concentrada (SC) que sale del hidrociclón a través de la línea 8 a una velocidad de 2,26 kgs⁻¹ (18 kpph). La suspensión (SC) compuesta de 56% en peso de partículas de polímero, y los flujos del componente líquido eran de 1 kgs⁻¹ (8 kpph) de isobutano, 15,9 gs⁻¹ (126 pph) de etileno, y 0,52 gs⁻¹ (4,1 pph) de hidrógeno. La suspensión (SC) fu enviada a través de la válvula de descenso de 5 por la línea 8 al tanque 12 en el que la presión era aproximadamente de 965 kPa manométricos (140 psig). El diluyente de isobutano y el hexeno reciclado de la columna de destilación 30 a través de la línea 18 fueron introducidos al tanque 12 con un caudal de 0,25 kgs⁻¹ (2 kpph). Se recolectó la suspensión de polímero resultante en el fondo del tanque 12 que contenía aproximadamente 50% en peso de partículas de polímero. La temperatura de la suspensión de polímero recolectada en el tanque 12 era aproximadamente de 69° C (157° F). El flujo de vapor utilizado en el encamisado del tanque 12 era de 151 gs⁻¹ (1200 pph). Los gases ligeros de la parte superior del tanque 12 viajaron a través de la columna de fraccionamiento 15, donde los gases no condensados por el condensador de la parte superior 16 fueron removidos a través de la línea 17 parte de los cuales fueron enviados a través de la línea 20 a un analizador de cromatografía de gases para las mediciones utilizadas en la determinación de las composiciones de etileno y de hidrógeno del reactor 1. La temperatura de los gases de la parte superior que dejan el condensador 16 era de 33° C (92° F). La concentración total en peso del H₂ que queda en la suspensión recolectada en el tanque 12 era de 0,00058% en peso. Los caudales del diluyente de isobutano y del etileno que salen con la corriente de gas ligero de la parte

superior eran de $37,6 \text{ gs}^{-1}$ (299 pph) y $13,6 \text{ gs}^{-1}$ (108 pph), respectivamente.

5 La suspensión desgasificada fue bombeada desde el tanque 12 a través de las bombas 10 y 11 y parte de esta corriente fue devuelta al tanque 12 a través de la línea 14, mientras que el resto de la corriente fue introducida en el bucle del reactor 2 a través de la línea 13 con un caudal de aproximadamente $2,5 \text{ kgs}^{-1}$ (20 kpph). Parte de la suspensión de polímero de recirculación más arriba de la línea 14 fue removida periódicamente y enviada al filtro de la muestra polimérica 22 a través de la línea 21 desde donde se removió manualmente una muestra del polímero (A) cada 2 a 4 horas y se midieron sus propiedades para fines de control de calidad.

10 El reactor de bucle 2 fue alimentado continuamente con etileno y hexeno adicionales a una velocidad de $1,26 \text{ kgs}^{-1}$ (10 kpph), y 70 gs^{-1} (556 pph), respectivamente. Una corriente de diluyente de isobutano y de hexeno recuperado de la columna de destilación 30 (suministrada a través de la línea 35), también fue añadida directamente al reactor 2 a una velocidad de 14 kpph. Las condiciones de presión y temperatura en el reactor 2 eran de 85° C (185° F) y 2930 kPa manométricos (425 psig), respectivamente. La concentración de hexeno en el reactor 2 era aproximadamente de 5,8% en peso. Algo de la suspensión de partículas de la composición polimérica fue continuamente extraída fuera del reactor 2 a través de la línea 24 y la válvula de control 23. La velocidad de flujo total de la suspensión extraída era de $5,5 \text{ kgs}^{-1}$ (44 kpph), y esta suspensión contenía aproximadamente 45% en peso de partículas de una composición polimérica que comprende un homopolímero de etileno y un copolímero de etileno / hexeno.

20 La suspensión extraída fue enviada a través de un calentador de la suspensión donde es calentada hasta 63° C (145° F) antes de entrar al tanque de recuperación del condensado 26, donde se separaron las partículas de polímero. La presión del tanque de recuperación del condensado 26 era de 48 kPa manométricos (7 psig). La velocidad total de la corriente de la composición de polímero que deja el tanque de recuperación del condensado a través de la línea 26 era de $2,5 \text{ kgs}^{-1}$ (20 kpph). Los gases combinados de la parte superior compuestos esencialmente de diluyente de isobutano, hexeno y etileno fueron enviados al compresor 27. Los gases comprimidos fueron luego alimentados a través de la línea 28 y la válvula 32 en una etapa inferior de la columna 30, que fue operada a una presión 1448 kPa manométricos (210 psig) y con la temperatura en los fondos de 91° C (195° F). Las válvulas 31 y 33 fueron cerradas.

30 Desde el fondo de la columna 30, se envió una corriente compuesta de isobutano y hexeno a través de la línea 35 para su reutilización en el reactor 2 y también el tanque 12. El caudal a través de la línea 35 era de $4,7 \text{ kgs}^{-1}$ (16 kpph). Los gases ligeros, etileno y algo de isobutano fueron retirados del condensador en la parte superior de la columna 30, mientras que se extrajo una corriente de vapor de un plato superior de la columna 30 a través de la línea 36. Esta corriente de vapor compuesta esencialmente de isobutano y de etileno fue alimentada a la columna 37 con un caudal de aproximadamente $1,13 \text{ kgs}^{-1}$ (9 kpph). La columna 37 fue operada a 1413 kPa manométricos (205 psig) con una temperatura de fondos de 86° C (187° F). El etileno y algo de isobutano fueron removidos del condensador en la parte superior de la columna 37. Desde la parte inferior de la columna 37, se envió una corriente compuesta esencialmente de isobutano a través de la línea 19 para su reutilización en el reactor 1. El caudal a través de la línea 19 era de 1 kgs^{-1} (8 kpph). El caudal total del producto polimérico bimodal era aproximadamente de $2,5 \text{ kgs}^{-1}$ (20 kpph). El producto del primer reactor era un homopolímero esencialmente sin ningún contenido de comonomero y un MI2 de alrededor de 600 g/10 min. El producto que sale del segundo reactor (producto final) tenía un contenido de comonomero (hexeno) de 1,5% en peso y un MI5 promedio de 0,30. El producto elaborado en lo alto del segundo reactor (segundo bloque) tenía un estimado de MI5 de 0,03 g/10 min y un contenido de comonomero de 3,0% en peso.

45 Ejemplo 2

La producción de un copolímero grado monomodal no diferenciado, se llevó a cabo utilizando el proceso descrito en la invención y la planta descrita en las Figuras 1 - 2. Se utilizaron las mismas columnas de reciclaje que en el ejemplo anterior, pero se las puso en la configuración individual en paralelo. Se polimerizó el etileno continuamente en el primer reactor de bucle 1 que fue cargado con isobutano, por medio de un catalizador de tipo Ziegler para formar una suspensión que comprende aproximadamente 39% en peso de partículas de un copolímero de etileno. La temperatura en el reactor 1 era aproximadamente de 85° C (185° F), y la presión aproximadamente de 3447 kPa manométricos (500 psig). El reactor 1 fue alimentado continuamente con etileno a una velocidad de 10 kpph, el hexeno a una velocidad de 40 gs^{-1} (320 pph), y el hidrógeno a una velocidad de $0,15 \text{ gs}^{-1}$ (1,2 pph). La concentración de hexeno en el reactor 1 era aproximadamente de 5,8% en peso. Algunas de las partículas de polímero en suspensión formadas en el reactor 1 fueron retiradas de manera continua a través de la línea 3 a razón de $6,4 \text{ kgs}^{-1}$ (51 kpph). El reactor 1 fue alimentado con diluyente de isobutano y hexeno reciclado de la columna de destilación 37 suministrados a través de la línea 19 a una velocidad total aproximadamente de 1 kgs^{-1} (8 kpph). La suspensión (S) contenía aproximadamente 39% en peso de partículas de polímero y fue enviada continuamente al separador de hidrociclón 4. El funcionamiento del separador de hidrociclón fue controlado por medio del control de velocidad de la bomba 6 y la válvula de control 5 a fin de obtener una corriente (F) que sale del hidrociclón y regresar al reactor 1 a través de la línea 7 a una velocidad de 4 kgs^{-1} (32 kpph), y una suspensión concentrada (SC) que sale del hidrociclón a través de la línea 8 a una velocidad de $2,3 \text{ kgs}^{-1}$ (18 kpph). La suspensión concentrada (SC) compuesta de 56% en peso de partículas de polímero, y los flujos del componente líquido eran de 1 kgs^{-1} (8 kpph) de isobutano,

21 gs^{-1} (168 pph) de etileno, 63 gs^{-1} (504 pph) de hexeno y 75 mgs^{-1} (0,6 pph) de hidrógeno. La suspensión (SC) fue enviada a través de la válvula de descenso 5 a través de la línea 8 al tanque 12 en el que la presión era aproximadamente de 1310 kPa manométricos (190 psig). El diluyente de isobutano y el hexeno reciclado de la columna de destilación 30 a través de la línea 18 fueron introducidos al tanque 17 con un caudal de 0,25 kgs^{-1} (2 kpph). Se recolectó la suspensión de polímero resultante en el fondo del tanque 12 que contenía aproximadamente 50% en peso de partículas de polímero. La temperatura de la suspensión de polímero recolectada en el tanque 12 era aproximadamente de 178° F. El flujo de vapor utilizado en el encamisado del tanque 12 era de 151 gs^{-1} (1200 pph). Los gases ligeros de la parte superior del tanque 12 viajaron a través de la columna de fraccionamiento 15, donde los gases no condensados por el condensador de la parte superior 16 fueron removidos a través de la línea 17 parte de los cuales fueron enviados a través de la línea 20 a un analizador de cromatografía de gases para las mediciones utilizadas en la determinación de las composiciones de etileno y de hidrógeno del reactor 1. La temperatura de los gases de la parte superior que dejan el condensador 16 era de 32° C (90° F). La concentración total en peso del etileno que queda en la suspensión recolectada en el tanque 12 era de 0,36% en peso. Los caudales del diluyente de isobutano y del etileno que salen con la corriente de gas ligero de la parte superior eran de 15,4 gs^{-1} (123 pph) y 13,6 gs^{-1} (109 pph), respectivamente.

La suspensión desgasificada fue bombeada desde el tanque 12 a través de las bombas 10 y 11 y parte de esta corriente fue devuelta al tanque 12 a través de la línea 14, mientras que el resto de la corriente fue introducida en el bucle del reactor 2 a través de la línea 13 con un caudal de aproximadamente 2,5 kgs^{-1} (20 kpph). Parte de la suspensión de polímero de recirculación más arriba de la línea 14 fue removida periódicamente y enviada al filtro de la muestra polimérica 22 a través de la línea 21 desde donde se removió manualmente una muestra del polímero (A) cada 2 a 4 horas y se midieron sus propiedades para fines de control de calidad.

El reactor de bucle 2 fue alimentado continuamente con etileno, hexeno e hidrógeno adicionales a una velocidad de 1,26 kgs^{-1} (10 kpph), y 40,3 gs^{-1} (320 pph), y 0,15 gs^{-1} (1,2 pph), respectivamente. También se añade directamente una corriente de diluyente de isobutano y hexeno recuperado de la columna de destilación 30 (suministrada a través de la línea 35), directamente al reactor 2 a una velocidad de 1,76 kgs^{-1} (14 kpph). Las condiciones de presión y temperatura en el reactor 2 eran de 85° C (185° F) y 3378 kPa (490 psig), respectivamente. La concentración de hexeno en el reactor 2 era de aproximadamente de 5,8% en peso. Algo de la suspensión de partículas de la composición polimérica fue retirada continuamente del reactor 2 a través de la línea 24 y la válvula de control 23. La velocidad de flujo total de la suspensión retirada era de 5,5 kgs^{-1} (44 kpph), y esta suspensión contenía aproximadamente 45% en peso de las partículas de un copolímero.

La suspensión retirada fue enviada a través de un calentador de la suspensión en donde fue calentada hasta 63° C (145° F) antes de entrar en el tanque de recuperación del condensado 26, donde las partículas de polímero fueron separadas. La presión del tanque de recuperación del condensado 26 era de 7 psig. La velocidad total de la corriente de la composición de polímero que dejaba el tanque de recuperación del condensado a través de la línea 26 era de 2,5 kgs^{-1} (20 kpph). Los gases combinados de la parte superior compuestos esencialmente del diluyente de isobutano, hexeno y etileno fueron enviados al compresor 27. Los gases de la parte superior fueron divididos más adelante del compresor y una parte fue enviada a través de la línea 28 y la válvula 31 a una etapa intermedia de la columna de destilación 30, y el resto enviado a través de la línea 29 y la válvula 33 a una etapa intermedia de la columna de destilación 37. Se cerraron las válvulas 32 y 34.

Para la configuración en paralelo de este ejemplo, las dos columnas 30 y 37 operaron a una presión de 1413 kPa manométricos (205 psig), y con la temperatura en los fondos de 89° C (192° F). Los gases ligeros, etileno y algo de isobutano fueron removidos de los condensadores en la parte superior de cada una de las columnas 30 y 37. Desde la parte inferior de la columna 30, una corriente compuesta de isobutano y hexeno fue enviada el través de la línea 35 para su reutilización en el reactor 2 y también en el tanque 12. El caudal a través de la línea 35 era de 2 kgs^{-1} (16 kpph). Desde la parte inferior de la columna 37, una corriente compuesta de isobutano y hexeno fue enviada a través de la línea 19 para su reutilización en el reactor 1. El caudal a través de la línea 19 era de 1 kg^{-1} (8 kpph).

El caudal total del producto de copolímero monomodal era de aproximadamente 2,5 kgs^{-1} (20 kpph). Para este grado monomodal no diferenciado, se produjo esencialmente el mismo copolímero en cada zona del reactor (y el producto final). El MI2 promedio era de 3,5 y el contenido de comonomero era de 25 g/kg (lb/klb) o 2,5% en peso.

Los ejemplos 1 y 2 ilustran que con sólo un simple cambio en la configuración del flujo alrededor de las columnas de destilación, el proceso de acuerdo con la invención permite la producción de una gama de productos, incluyendo los grados "bimodal" diferenciados y los grados "monomodal" no diferenciados.

60 Ejemplo 3

Para este ejemplo, se repitió la producción de un polímero de grado bimodal diferenciado usando el mismo proceso y las condiciones descritas en el Ejemplo 1, luego se completó una transición del producto a un polímero grado monomodal no diferenciado (utilizando las mismas condiciones y el proceso descritos en el Ejemplo 2). La transición del grado bimodal al monomodal se logró sin ningún tipo de interrupción del flujo de catalizador e implicó la simple

transición de condiciones en el reactor 1 (es decir, una temperatura de 96° C (205° F) a 85° C (185° F), una presión de 3792 kPa manométricos (550 psig) a 3447 kPa manométricos (500 psig), la disminución del flujo de hidrógeno, el aumento del flujo de hexeno), las condiciones en el sistema de extracción del gas ligero, tanques 12 y 15 (es decir, presión de 965 kPa manométricos (140 psig) a 1310 kPa manométricos (190 psig)), las condiciones en el reactor 2 (es decir, aumento de flujo de hidrógeno, aumento de la presión de 2930 a 3378 kPa manométricos (425 a 490 psig)), así como cambios simples de la válvula de la tubería para la conversión de la operación en serie de las torres de reciclaje (30 y 37) como se describe en el ejemplo 1, a la operación en paralelo de torres independientes como se describe en el ejemplo 3. El caudal de catalizador se ajusta ligeramente para proporcionar esencialmente una velocidad de producción constante. El tiempo total para la transición completa del producto de este ejemplo fue de 10 a 12 horas.

Ejemplo 4

Para la comparación con un proceso del estado del arte, se repitió el cambio de un producto de un polímero de "grado bimodal" diferenciado a un polímero "de grado monomodal" no diferenciado como se describe en el ejemplo 3, pero con el polímero "grado monomodal" no diferenciado siendo producido en reactores paralelos individuales como para el proceso típico, no en la configuración en serie con el sistema de remoción del gas ligero aún operando como para el ejemplo 3. La configuración del proceso para este ejemplo, no de acuerdo con la invención, es mostrada esquemáticamente en la Figura 3.

La configuración final para la producción monomodal de este ejemplo, tenían los reactores 1 y 2 con las mismas condiciones del reactor que para el Ejemplo 3 (presión de 3447 kPa manométricos (500 psig), temperatura de 85° C (185° F)), pero con la suspensión polimérica de ambos reactores extraída directamente a un calentador de la suspensión y sobre el tanque de recuperación del condensado a baja presión (o tanques paralelos) 25. La configuración final de las torres de reciclaje era idéntica a la del ejemplo 3 (es decir, torres en paralelo). En este ejemplo, sin embargo, el tanque del hidrociclón 12 y el sistema intermedio de recuperación del condensado (tanques 15 y 16) se apagaron durante la transición. El flujo de catalizador al reactor 1 se detuvo para permitir que el hidrociclón y el sistema intermedio de recuperación del condensado fueran enjuagados de todos los sólidos, y el flujo de catalizador fuera reiniciado a continuación (alimentando tanto del reactor 1 como del reactor 2 en paralelo). El tiempo total para la transición del producto de este ejemplo fue de 22 a 24 horas.

Comparando los ejemplos 3 y 4, el proceso de acuerdo con la invención da como resultado un tiempo de transición significativamente menor entre los cambios de producto ahorrando entonces con respecto al estado del arte por lo menos 10 horas de la producción fuera de las especificaciones y/o limitada. Para el ejemplo 3, no hay pérdida de producción ya que el catalizador alimentado nunca fue cortado de manera significativa. Adicionalmente, en el proceso del ejemplo 3, ya que nunca se ponen fuera de servicio el hidrociclón y las secciones intermedias de recuperación del condensado, existe también un ahorro significativo para cualquier transición posterior de la producción "monomodal" no diferenciada nuevamente a la producción "bimodal" diferenciada con reactores en serie.

Ejemplo 5

Para este ejemplo, se repitió la producción de un polímero monomodal no diferenciado usando el mismo proceso y condiciones descritas en el Ejemplo 2, a continuación se completó una transición del producto a otro polímero monomodal no diferenciado (que tiene una distribución de peso molecular e índice de fusión diferentes) usando el mismo proceso de configuración como el descrito en el Ejemplo 2. Para estos grados monomodales no diferenciados, se produjo esencialmente el mismo copolímero en cada zona del reactor (y el producto final). El primer producto tenía un MI2 promedio de 3,5 y el contenido de comonomero de 25 g/kg (lb/klb) o 2,5% en peso. El producto final después de la transición tenía un MI2 de 6 y un contenido de comonomero de 20 g/kg (lb/klb) o 2% en peso.

Se utilizó el mismo catalizador tipo Ziegler para producir ambos productos, y el producto final también fue producido a una velocidad de 2,5 kgs⁻¹ (20 kpph). Para esta transición de producto, se mantuvo constante la temperatura del reactor, y el medio para controlar la distribución de peso molecular del producto final y del índice de fusión fue principalmente a través de la relación de hidrógeno con respecto al etileno en los reactores.

Como para el ejemplo 2, los gases ligeros procedentes de la parte superior del tanque 12 viajaron a través de la columna de fraccionamiento 15, donde los gases no condensados por el condensador de la parte superior 16 fueron removidos a través de la línea 17, parte de los cuales fueron enviados a través de la línea 20 a un analizador cromatógrafo de gases para las mediciones utilizadas para determinar las composiciones de etileno y de hidrógeno del reactor 1. También, como para el Ejemplo 2, parte de la suspensión polimérica para recirculación más arriba de la línea 14 fue removida periódicamente y enviada al filtro 22 de la muestra de polímero a través de la línea 21 desde donde se removió manualmente una muestra de polímero (A) cada 2 a 4 horas y se midieron sus propiedades para fines de control de calidad. Los sistemas de muestreo anteriores se mantuvieron en servicio durante toda la transición y la información del análisis del polímero y del gas ligero se utilizaron directamente para cambiar los caudales de etileno y de hidrógeno que entran en el reactor 1. Puesto que el tiempo total de residencia del polímero

no es típicamente aproximadamente de sólo ½ hora en el sistema de remoción del gas ligero, cualquier cambio en las condiciones del reactor 1 se manifestaron muy rápidamente en las muestras anteriores. Como para los procesos típicos del estado del arte, la alimentación fluye al reactor 2 donde también varió con base en el muestreo del producto final fuera de línea 26, y el muestreo del gas fuera de la línea entre el(los) tanque(s) de recuperación del condensado 25 y el(los) compresor(es) del reciclado 27. El tiempo total para la transición completa de productos de este ejemplo fue de 8 a 10 horas.

Ejemplo 6

Para comparación con un proceso del estado del arte, se repitió el cambio de producto de un polímero de grado monomodal no diferenciado por otro polímero de grado monomodal no diferenciado como se describe en el Ejemplo 5, pero con una configuración de proceso que no tiene ningún medio para muestrear el polímero o los gases ligeros entre los dos reactores. En esta configuración del proceso del estado del arte para la producción de grado monomodal no diferenciada que no está de acuerdo con la invención, existe típicamente una línea simple de transferencia de la suspensión entre el reactor 1 y el reactor 2. Se utilizó el mismo catalizador tipo Ziegler para producir ambos productos, y el producto final también fue producido a una velocidad de $2,5 \text{ kgs}^{-1}$ (20 kpph). Para esta transición de producto, se mantuvo constante la temperatura del reactor, y el medio para controlar la distribución de peso molecular del producto final de índice de fusión fue principalmente a través de la relación de hidrógeno con respecto al etileno en los reactores.

Para la transición del producto de este ejemplo, se varió la alimentación que fluye al reactor 2 con base en el muestreo del producto final fuera de línea 26, y el muestreo del gas fuera de la línea entre el(los) tanque(s) de recuperación del condensado 25 y el(los) compresor(es) de reciclaje 27. Puesto que no se pueden muestrear los gases ligeros y el polímero que salen del reactor 1, sus condiciones no se midieron, y tuvieron que ser estimadas con base en las muestras de gas ligero y el producto final que sale del reactor 2. Para evitar exceder las propiedades del producto final durante la transición o de alcanzar condiciones indeseables que habrían conducido a taponamiento del reactor, los caudales de etileno y de hidrógeno alimentados al reactor 1 tenían que ser controlados de una manera muy conservadora, y se variaron esencialmente únicamente en proporción directa con los caudales de etileno y de hidrógeno alimentados al reactor 2. Puesto que típicamente hay un tiempo de residencia de 4 horas entre la salida del reactor 1 y los sistemas de muestreo para reactor 2, cualquiera de los cambios en las condiciones del reactor 1 no se manifiestan rápidamente en las muestras del gas ligero y el polímero del producto final. El tiempo total para la transición de producto de este ejemplo fue de 12 a 14 horas.

Comparando los ejemplos 5 y 6, el proceso de acuerdo con la invención da como resultado un tiempo de transición significativamente menor entre los cambios de producto ahorrando por lo tanto con respecto al estado del arte por lo menos 4 horas de producción fuera de las especificaciones. En el procedimiento del ejemplo 5, el control más agresivo de las velocidades clave de alimentación de hidrógeno y de etileno al primer reactor con base en el análisis directo de las muestras de gas ligero y de polímero que salen del primer reactor permite que la propiedad final que es el objetivo a ser alcanzado sin ir más allá o quedarse corto, en comparación con el procedimiento del estado del arte del ejemplo 6 donde no existe la posibilidad de muestrear el polímero o los gases ligeros del primer reactor.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la fabricación de un polímero de olefina diferenciado y/o no diferenciado que comprende las etapas de:

- 5 (a) proporcionar al menos una olefina para polimerización continua en un primer reactor en presencia de un diluyente tal como propano, isobutano, pentano y hexano, reactivos y se utiliza un catalizador tal como un catalizador de tipo Ziegler, un catalizador de óxido de cromo o un catalizador de metalloceno para la polimerización con el fin de producir un efluente en suspensión que comprende al diluyente y las partículas sólidas de un primer polímero de olefina,
- 10 (b) introducir al menos parte del efluente en suspensión del primer reactor que comprende una suspensión de partículas del primer polímero de olefina en un sistema de remoción del gas ligero en donde al menos parte de la suspensión se evapora para remover las impurezas ligeras y en donde se producen los vapores de la parte superior;
- (c) recuperar los vapores de la parte superior del sistema de remoción del gas ligero y el envío de parte de dichos vapores recuperados a un dispositivo de análisis capaz de medir las concentraciones del gas ligero;
- 15 d) ajustar los niveles de los reactivos y de la olefina que se suministran al primer reactor con base en las concentraciones medidas del gas ligero con el fin de mantener las propiedades deseadas del primer polímero de olefina;
- (e) transferir parte de la suspensión de partículas del primer polímero de olefina a una segunda zona del reactor de polimerización en donde al menos se polimeriza una segunda olefina con el fin de formar un segundo polímero de olefina y para producir una segunda suspensión polimérica de olefina que comprende diluyente y partículas de una composición polimérica de olefina que comprende tanto al primer polímero de olefina como al segundo polímero de olefina; y
- 20 (f) retirar una suspensión polimérica de olefina que contiene una composición polimérica de olefina diferenciada o no diferenciada del segundo reactor de polimerización.

25 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la segunda suspensión polimérica de olefina de la etapa (e) es sometida adicionalmente a las siguientes etapas:

- (i) el envío de la segunda suspensión polimérica de olefina a uno o más tanques que funcionan a partir de 344 a 3792 kPa manométricos (50 a 550 libras-fuerza por pulgada cuadrada manométrica) por debajo de la presión dentro de la segunda zona del reactor para separar los vapores de hidrocarburos de la parte superior de la segunda suspensión polimérica de olefina;
- 30 (ii) el envío de al menos parte de los hidrocarburos de la parte superior en una o más columnas de fraccionamiento que operan por encima de 1034 kPa manométricos (150 libra-fuerza por pulgada cuadrada manométrica) para separar los componentes;
- 35 (iii) el reciclaje de al menos el comonomero y los componentes del diluyente nuevamente a una o más zonas de polimerización;
- (iv) el muestreo del comonomero reciclado y de los componentes del diluyente y la medición de sus concentraciones respectivas; y
- 40 (v) ajustar una o más de las concentraciones medidas para controlar al menos una o más de las condiciones en la primera zona de reacción

45 y en donde opcionalmente los gases hidrocarbonados de la parte superior que contienen diluyente, comonomero, y otros componentes de la reacción del vapor de la parte superior de la parte (i) se comprimen por encima de 1294 kPa manométricos (180 libras-fuerza por pulgada cuadrada manométrica).

3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 2, para la fabricación de un polímero de olefina diferenciado en donde dos columnas de fraccionamiento en la etapa ii están configuradas en serie y una corriente de diluyente rica en comonomero se separa y se recicla a una zona del reactor de mayor peso molecular y se separa y recicla una corriente de diluyente apoyada en el comonomero hasta una zona del reactor de menor peso molecular.

50

4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 2, para la fabricación de un polímero de olefina diferenciado en donde la composición polimérica de olefina diferenciada comprende una composición de copolímero de etileno bimodal, donde de 30 a 70% de la composición total es un primer bloque formado en el primer reactor y dicho primer bloque es un homopolímero o casi un homopolímero con un índice de fluidez MI2 aproximadamente desde 5 hasta 1000 g/10 min, y donde de 30 a 70% de la composición total es un segundo bloque formado en el segundo reactor y dicho segundo bloque es un copolímero de hexeno y etileno que tiene un índice de fluidez MI5 de 0,01 a 2 g/10 min.

55

5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 2, para la fabricación de un polímero de olefina no diferenciado en el que las dos columnas de fraccionamiento están configuradas en paralelo y la corriente de diluyente que contiene al comonomero es extraída de cada columna individual y reciclada a uno o más reactores de polimerización.

60

6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en el que los reactores de polimerización se pasan de la producción de una composición polimérica de olefina diferenciada a la producción de una composición polimérica de

olefina no diferenciada usando las etapas siguientes:

- a) cambiar el flujo de hidrógeno a aquel requerido para un polímero de olefina no diferenciado en el primer reactor;
- b) ajustar la presión en el sistema de remoción del gas ligero;
- 5 c) ajustar simultáneamente la presión dentro del segundo reactor a la misma velocidad que aquella utilizada en (b) por aquella requerida para un producto no diferenciado;
- d) cambiar el flujo de hidrógeno por aquel utilizado para un polímero de olefina no diferenciado en el segundo reactor;
- e) ajustar la velocidad de flujo del comonomero en cada reactor por aquella del producto no diferenciado; y
- 10 f) ajustar la velocidad de flujo del etileno a cada reactor para conseguir la concentración de etileno del producto no diferenciado dentro de cada reactor.

7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en el que los reactores de polimerización se pasan de la producción de una composición polimérica de olefina no diferenciada a la producción de una composición polimérica de olefina diferenciada mediante las etapas siguientes:

- a) ajustar de velocidad de flujo del etileno para cada reactor para conseguir la concentración de etileno del producto diferenciado dentro de cada reactor;
- b) ajustar la velocidad de flujo del comonomero a cada reactor por aquella del producto diferenciado;
- 20 c) cambiar el flujo de hidrógeno por aquel utilizado para un polímero de olefina diferenciado en el segundo reactor;
- d) ajustar la presión en el sistema de remoción del gas ligero;
- e) ajustar simultáneamente la presión dentro del segundo reactor a la misma velocidad que la utilizada en (e) por aquella utilizada para el producto diferenciado; y
- 25 f) cambiar el flujo de hidrógeno por aquel requerido para un polímero de olefina diferenciado en el primer reactor.

8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6 o la reivindicación 7, en el que la transición de una composición polimérica de olefina no diferenciada a una composición polimérica de olefina diferenciada se logra en aproximadamente 8 hasta aproximadamente 12 horas.

9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6 o la reivindicación 7, que comprende además la etapa de muestreo del producto de polímero de cada reactor con una frecuencia de aproximadamente 2 hasta aproximadamente 4 horas antes de ajustar las velocidades de flujo del etileno o del hidrógeno.

10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde el comonomero es hexeno.

11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 50% del vapor recuperado en la etapa (c) se envía a un analizador de cromatografía de gases donde se mide la concentración de al menos uno de los componentes de la reacción y se ajusta el flujo de alimentación de dicho componente de la reacción para la primera zona de polimerización con base en la concentración medida.

12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además la etapa de recolectar una suspensión de partículas del primer polímero y enviar aproximadamente desde 0,1% hasta aproximadamente 20% de la suspensión a un sistema de muestreo de las escamas donde se remueve una muestra del primer polímero, se miden sus propiedades y estas propiedades medidas se utilizan para controlar al menos una o más condiciones en la primera zona de reacción, el sistema de muestreo de escamas comprende opcionalmente un tanque para filtrado de las muestras conectado a la primera zona del reactor a través de una secuencia automatizada de válvulas de cierre, donde se realizan periódicamente las siguientes etapas:

- a) se recolecta parte de la suspensión en un volumen entre una primera y una segunda válvulas;
- 50 b) la segunda válvula se abre, enviando la primera suspensión polimérica a un filtro para la muestra que se purga a una presión < 138 kPa (20 psig);
- c) una muestra de polímero de la suspensión es atrapada en el filtro
- d) el diluyente y otros hidrocarburos presentes en la suspensión se evaporan y remueven
- e) el tanque para filtrar la muestra se enjuaga con gas inerte y se despresuriza completamente para producir una suspensión desgasificada y una muestra desgasificada de polímero; y
- 55 f) se remueve la muestra desgasificada de polímero para su análisis.

13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sistema de remoción de gas ligero comprende:

- 60 1) un tanque que tiene un lado para el vapor y otro que no es para el vapor y opera a una presión intermedia de 345 kPa manométricos (50 libras-fuerza por pulgada cuadrada) hasta 2068 kPa (300 libras-fuerza por pulgada cuadrada) por debajo de la presión de la primera zona de reacción en donde se recolecta una suspensión concentrada de partículas del primer polímero en el lado que no es para el vapor, y
- 65 2) una columna de fraccionamiento que tiene un condensador en la parte superior, en donde la columna de fraccionamiento se conecta al lado del vapor del tanque anterior y en donde opcionalmente la columna de

ES 2 390 200 T3

- fraccionamiento consiste de al menos 3 etapas o donde opcionalmente en la columna de fraccionamiento se emplea un condensador en la parte superior de flujo en espiral, o donde opcionalmente, el condensador está unido directamente a la parte superior de la columna de fraccionamiento o donde opcionalmente, donde parte o la totalidad de la suspensión desgasificada se bombea a la segunda zona de reacción de polimerización usando una o más bombas centrífugas de impulsor abierto, donde el flujo total a través de la bombas centrífugas se controla preferiblemente mediante el uso de una línea de recirculación.
- 5
14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 13, donde la presión total de cabeza producida por la serie de al menos dos bombas es al menos de 1724 kPa (250 psi).
- 10
15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde el efluente extraído de la suspensión de la primera zona de reacción se envía a un concentrador donde se separa en dos corrientes que comprenden:
- 15
- (1) una primera corriente separada que comprende al diluyente (D) y partículas finas de catalizador y / o de polímero que se recicla a la primera zona de reacción bajo un flujo controlado; y
- (2) una suspensión concentrada de partículas del primer polímero que se envía al sistema de remoción de gas ligero.
- 20
16. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6 o la reivindicación 7 en el que la velocidad de flujo del hidrógeno en cualquier reactor se cambia desde el valor original hasta una velocidad de flujo objetivo requerida para una relación deseada de referencia de hidrógeno con respecto a la olefina para la resina no diferenciada, en menos de un minuto.

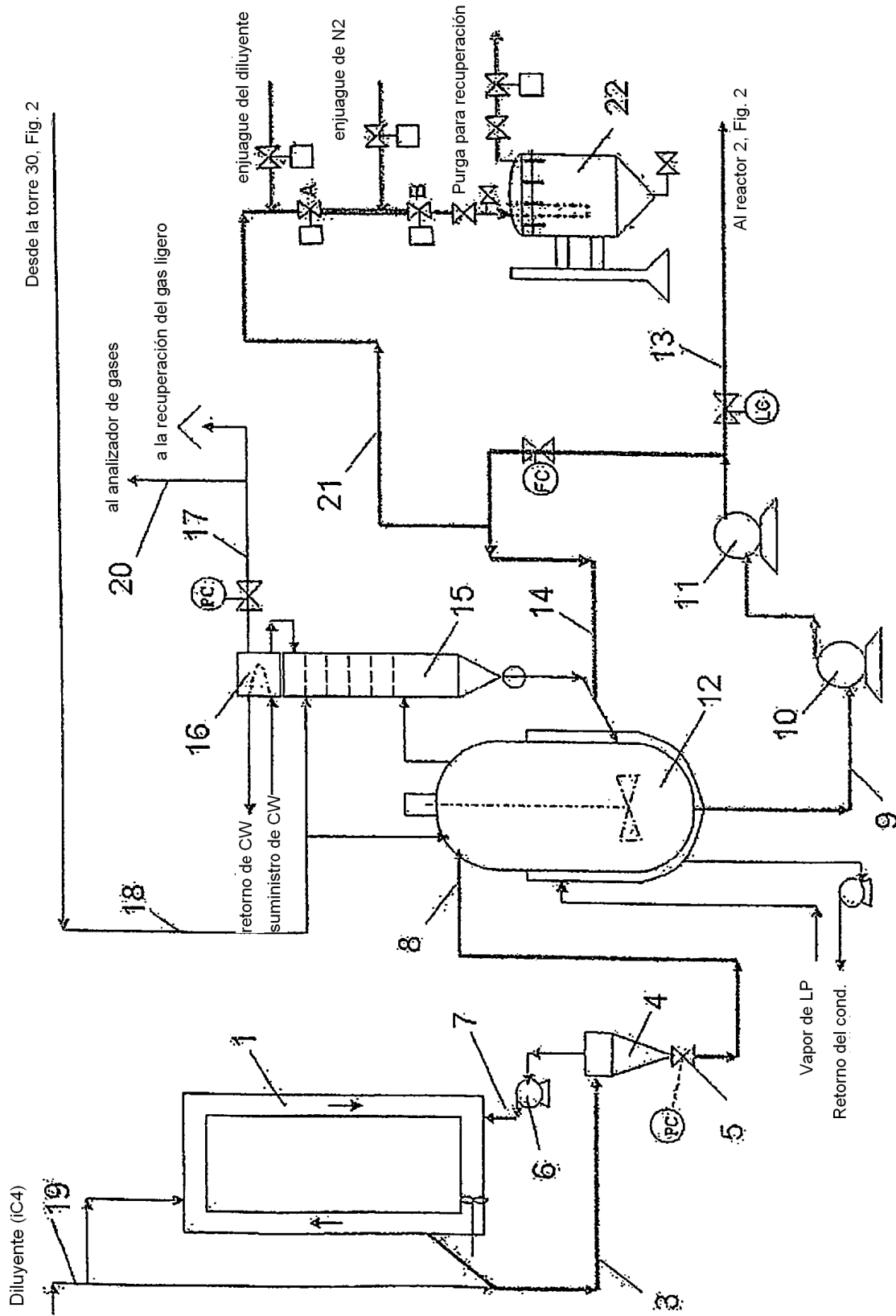


FIG. 1

Desde la torre 30, Fig. 2

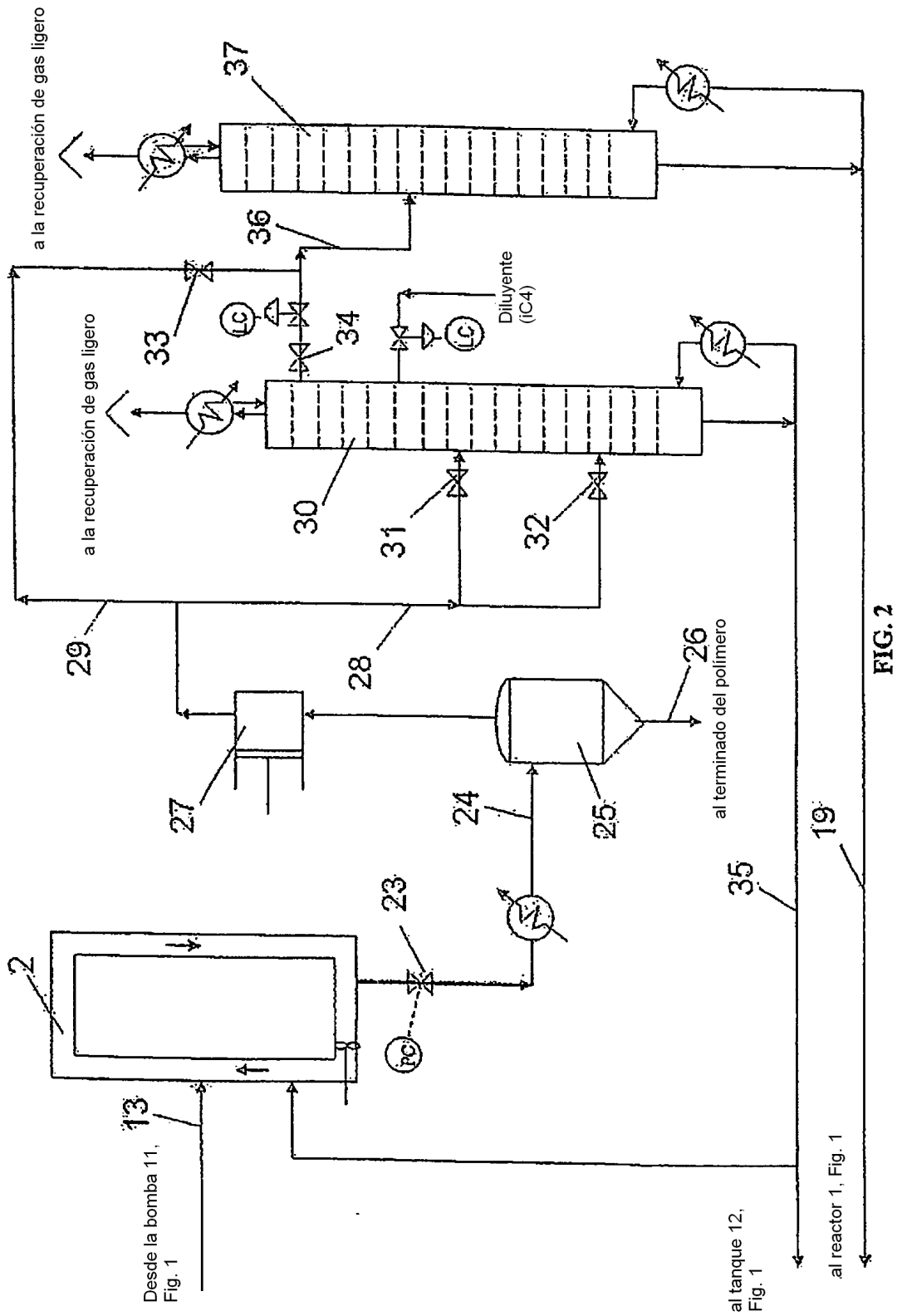


FIG. 2

Desde la bomba 11,
Fig. 1

al tanque 12,
Fig. 1

al reactor 1, Fig. 1

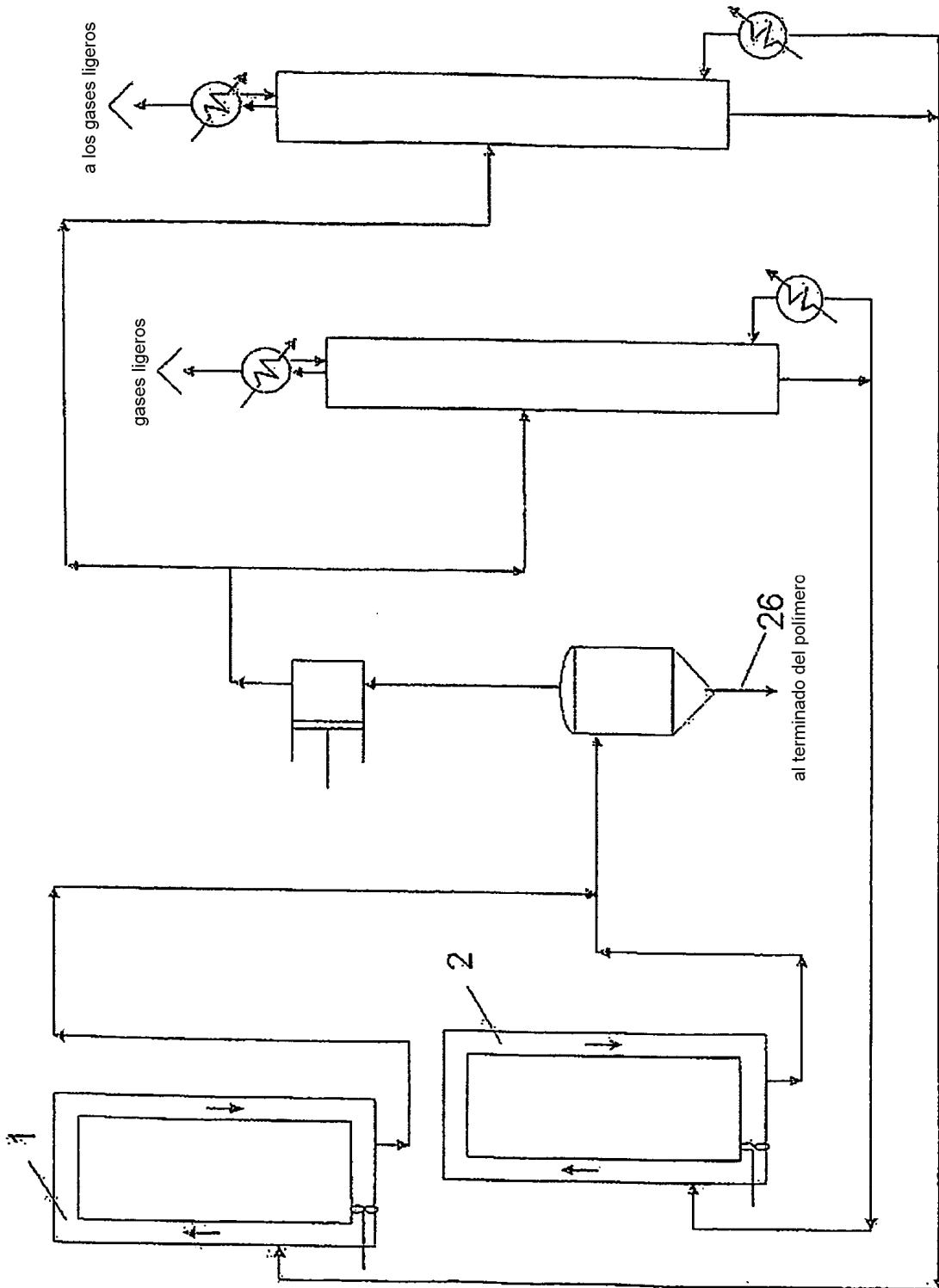


FIG. 3