

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 023**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 2/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2007 E 07775375 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **28.01.2009 EP 2018400**

54 Título: **Agentes de condensación inducida de bajo peso molecular**

30 Prioridad:

12.05.2006 US 433682

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

15.01.2013

73 Titular/es:

**UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)
5555 SAN FELIPE, SUITE 1950
HOUSTON TX 77056-2746, US**

72 Inventor/es:

**FISCHBUCH, BRETT D.;
HAGERTY, ROBERT OLDS;
HINDS, SANDY CLAY;
HOLROYD, DOUGLAS R.;
SINGH, DIWAKER y
NG, AI VEY**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 394 023 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

Agentes de condensación inducida de bajo peso molecular

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso de polimerización en fase gaseosa que opera con componentes que disminuyen el punto de rocío en el gas de ciclo.

10 **Antecedentes de la invención**

Los avances en la polimerización y en los catalizadores han dado como resultado la capacidad de producir muchos polímeros nuevos que tienen propiedades físicas y químicas mejoradas útiles en una amplia diversidad de productos y aplicaciones importantes. Con el desarrollo de nuevos catalizadores, la elección del tipo de polimerización (en solución, en suspensión, de alta presión o en fase gaseosa) para producir un polímero particular se ha expandido ampliamente. Además, los avances en la tecnología de polimerización han proporcionado procesos más eficaces, muy productivos y económicamente mejorados. Independientemente de estos avances tecnológicos en la industria de la poliolefina, todavía existen problemas comunes, así como nuevos retos. Por ejemplo, la operación estable de un proceso en fase gaseosa con velocidades de producción altas usando componentes que aumentan el punto de rocío permanece siendo un reto, que puede ser dependiente, en particular, del polímero que se está produciendo, del sistema catalítico usado y del componente que aumenta el punto de rocío particular usado.

La fluidización inestable, aglomeración, incrustación, laminado y/o generación estática en un proceso en fase gaseosa continuo, en, por ejemplo, el lecho fluidizado, intercambiadores de calor, placas distribuidoras y sondas, puede ser causante de la operación ineficaz de varios sistemas del reactor. En un proceso en fase gaseosa continuo, el gas de ciclo que fluye hacia arriba fluidiza un lecho de partículas de resina. El gas de ciclo se elimina de la parte superior del recipiente de reacción como una corriente de reciclado, se comprime y se hace pasar a través de un dispositivo de refrigeración y se lleva de nuevo a la parte inferior del recipiente de reacción. El sistema de reciclado se usa por varias razones, incluidas la eliminación del calor generado en el proceso por medio de la reacción de polimerización. Una interrupción, desviación o bloqueo del flujo de gas de ciclo a través de cualquier parte del lecho fluidizado puede dar como resultado problemas de operación significativos.

Es bien conocido que la operación estable de reactores de lecho fluidizado en la producción de polímeros requiere evitar condiciones que den como resultado un polímero pegajoso o la fusión de partículas de resina en el lecho fluidizado. Los polímeros pegajosos o cohesivos causan una serie de problemas en los sistemas de reactor de fase gaseosa. Por ejemplo, los polímeros pegajosos pueden reducir la calidad de la fluidización que tiene lugar dentro del reactor y pueden reducir el grado de mezclado interno a niveles inferiores a niveles mínimos requeridos para dispersar el catalizador y mantener el control de temperatura estable. El resultado más común de pegajosidad excesiva de la resina es la formación de pequeños aglomerados esféricos que se acumulan sobre la placa y alterna la fluidización. Además, la pegajosidad del polímero puede provocar la deposición de producto polimérico sobre las paredes de la sección prolongada del reactor, que a menudo da como resultado la formación de láminas de cúpula (masas sólidas de material polimérico depositadas sobre las paredes de la cúpula o sección prolongada del reactor). En muchos casos estas láminas de cúpula son grandes y masivas, y contienen hasta 1000 kg de polímero aglomerado. Estas láminas de cúpula caen eventualmente de la cúpula y se acumulan sobre la placa distribuidora, donde interfieren en la fluidización. En algunos casos, las láminas de cúpula bloquean el puerto de descarga del producto, y fuerzan la parada del reactor para su limpieza. En casos más extremos, una lámina de cúpula grande puede interrumpir la fluidización en una región localizada por encima de la placa y causar la formación de una barrera. Por estas razones es deseable tener medios de prevención de la pegajosidad excesiva del producto polimérico.

Se piensa que la pegajosidad del polímero es una función de varias variables de proceso y producto dentro del reactor. Las variables de proceso relevantes incluyen la temperatura de reacción y las concentraciones (o presiones parciales) de componentes condensables tales como 1-buteno e isopentano en la fase gaseosa del reactor. En general, la pegajosidad del polímero se promueve mediante una temperatura de reacción superior y concentraciones más altas de materiales condensables. Las propiedades importantes del producto incluyen la densidad de la resina, el peso molecular (o índice de fusión) y la distribución de pesos moleculares (MWD). En general, la pegajosidad del polímero se promueve mediante una densidad de resina inferior, un peso molecular inferior (índice de fusión superior) y una distribución de pesos moleculares más amplia ($M_w/M_n = MWD$).

También se sabe que el polímero que abandona el reactor de fase gaseosa contiene cantidades significativas de gases disueltos, incluidos monómeros, comonómeros y componentes que aumentan el punto de rocío. Además, una cantidad de gas de ciclo del reactor también se arrastra con el polímero que abandona el sistema de reacción. Estos gases disueltos y arrastrados se separan del polímero en un sistema de purga de polímero. Los gases arrastrados, los gases disueltos y otros gases que abandonan el sistema de reacción se recuperan en sistemas de recuperación de la ventilación usando métodos de compresión, congelación y condensación.

Los reactores de lecho fluidizado usados para producir resina de polietileno se operan normalmente a una temperatura de reacción relativamente alta. Por ejemplo, en la producción de una resina de película de densidad baja típica (0,917 g/c³ de densidad, 1 dg/min de índice de fusión) producida con catalizador de metalloceno o de Ziegler-Natta, la temperatura de reacción se opera típicamente a 85 °C. Una temperatura de reactor relativamente alta proporciona un diferencial de temperatura relativamente alto sobre la temperatura del agua de refrigeración (que opera típicamente de 25 a 35 °C). Esto, en la práctica convencional, se piensa que proporciona una capacidad de eliminación de calor máxima para velocidades de producción máximas.

Sería deseable tener un proceso de producción de polímero que carezca de aglomeración o pegajosidad de polímeros. También sería deseable tener un proceso que permita concentraciones más altas de materiales condensable y/o temperaturas de punto de rocío más elevadas en los reactores para velocidades de producción más altas. Es incluso más deseable operar con un nivel de componentes condensables superior mientras que se mejora la recuperación de estos componentes condensables del recipiente de purga y de otras corrientes de ventilación del reactor.

Nuestros hallazgos indican que cuando se incluyen componentes de bajo peso molecular que condensan el punto de rocío en el gas de ciclo del reactor, el punto de rocío máximo determinado previamente del gas de ciclo con relación a la temperatura del lecho se había limitado innecesariamente debido a motivos que conciernen a la pegajosidad del polímero. Hallamos que es posible operar con un punto de rocío que sea más cercano a la temperatura del lecho que lo que se pensaba anteriormente aumentando la cantidad de componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío y aumentando realmente las velocidades de producción máximas mientras que se evitan problemas de pegajosidad de la resina. También hallamos que la recuperación de componentes condensables del recipiente de purga y de corrientes de ventilación del reactor puede mejorarse usando un sistema de recuperación mejorado.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un proceso de polimerización en fase gaseosa que comprende las etapas de hacer pasar una corriente de reciclado a través de un lecho fluidizado en un reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa, en el que la corriente de reciclado comprende un componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío, en el que el componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío es un hidrocarburo saturado o insaturado no polimerizable que contiene de 3 a 4 átomos de carbono, y un componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío, en el que el componente que aumenta el punto de rocío de alto peso molecular comprende un hidrocarburo C₅ a C₁₀ saturado o insaturado no polimerizable, controlar la relación molar de la cantidad del componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío con respecto al componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío en la corriente de reciclado a un valor superior a 20/80, y polimerización de al menos un monómero de alfa-olefina en presencia de un catalizador, en el que la polimerización se realiza de forma condensada, y en el que el nivel de fluido condensable en la corriente de reciclado que penetra al reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa es superior al 2 por ciento en moles sobre la base de los moles totales de la corriente de reciclado que entra en el reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa.

En una realización, la presente invención implica controlar una relación de la cantidad del componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío con respecto al componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío en la corriente de reciclado.

Opcionalmente, el nivel de fluido condensable es superior al 10 por ciento en moles. Opcionalmente, el nivel de fluido condensable es superior al 25 por ciento en moles. Opcionalmente, el nivel de fluido condensable es superior al 30 por ciento en moles. El proceso comprende un componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío, en el que el componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío comprende un hidrocarburo C₅ a C₁₀ saturado o insaturado no polimerizable. Opcionalmente, el componente que aumenta el punto de rocío de alto peso molecular está seleccionado del grupo que consta de n-pentano, isopentano, neopentano, n-hexano, isohexano, n-heptano, n-octano y mezclas de los mismos.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un dibujo de un proceso en fase gaseosa típico.

La figura 2 muestra una aproximación de una curva de fusión de DSC de un polímero que ilustra una temperatura del reactor típica y la temperatura de pegado de resina (Ts) limitante con relación a la curva de fusión de DSC.

La figura 3 es un gráfico que muestra el efecto del agente componente de bajo molecular que aumenta el punto de rocío sobre la temperatura de aproximación del punto de rocío a una temperatura fijada (85 °C) e ilustra una realización de la presente invención.

La figura 4 es un diagrama esquemático de una realización de la presente invención usando un sistema de recuperación mejorado.

La figura 5 es un gráfico que muestra la región de temperaturas y presiones de operación de una realización en un sistema de recuperación mejorado.

5 Descripción detallada de la invención

La invención se refiere, en general, a un proceso de polimerización, particularmente a un proceso en fase gaseosa de polimerización de uno o varios monómeros en presencia de un sistema catalítico. Tal como se muestra en la figura 1, un proceso en fase gaseosa típico comprende un reactor de lecho fluidizado y/o de fase gaseosa 7, un aparato de descarga del producto 6 y una corriente de reciclado 9. Se alimenta el monómero al reactor por medio de la alimentación de monómeros 1, penetra en el reactor de fase gaseosa 7 y es barrido hacia arriba a través de una placa distribuidora 2 en una zona de mezclado de lecho fluidizado 8, provista de al menos una sonda de temperatura 10. La alimentación del catalizador 3 se inyecta en el reactor de fase gaseosa 7 directamente en la zona de mezclado 8. La catálisis causa la polimerización del monómero en la zona de mezclado 8. El polímero se retira usando el aparato de descarga 6; al mismo tiempo se retira la corriente de reciclado 9 del reactor 7 y se hace pasar a un compresor 4, del compresor a un intercambiador de calor 5, y después se hace pasar de nuevo al reactor 7 con la alimentación de monómeros 1. Pueden alimentarse corrientes de gas y/o líquido adicionales a la línea de reciclado bien corriente arriba o bien corriente abajo del dispositivo de refrigeración, por ejemplo, el hidrocarburo líquido recuperado del aparato de descarga 6 se alimenta típicamente corriente abajo del refrigerador.

La invención también se refiere a un proceso de polimerización que tiene una eficacia de operación mejorada cuando se opera con componentes de bajo peso molecular que aumentan el punto de rocío o una combinación de componentes de bajo peso molecular que aumentan el punto de rocío y componentes de alto peso molecular que aumentan el punto de rocío. Se ha descubierto, sorprendentemente, que operar con un componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío en condiciones diferentes a las condiciones comerciales habituales en un proceso de polimerización en fase gaseosa (por ejemplo, una temperatura de aproximación del punto de rocío más reducida) proporciona un proceso de polimerización sustancialmente mejorado y la producción de polímeros con velocidades de producción más elevadas que lo que estaba permitido previamente. También es sorprendente que una mezcla de un componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío y de un componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío permite un proceso de polimerización mejorado sustancialmente.

Hemos encontrado que pueden reducirse significativamente o incluso eliminarse problemas asociados con la pegajosidad del polímero inducida por productos condensables en el reactor mediante un proceso que implica: (1) determinar la temperatura de pegado en seco del polímero que se desea producir, (2) determinar la depresión del punto de fusión del polímero que tiene lugar cuando una muestra del polímero que se desea producir se sumerge en un líquido (o mezcla líquida) de los productos condensables que se van a usar en el proceso (ICA y comonómeros), y (3) llevar a cabo el proceso del reactor en fase gaseosa con una temperatura del lecho inferior a la Temperatura Crítica, definida como la temperatura de pegado en seco menos la depresión del punto de fusión. Con la temperatura del lecho inferior a la Temperatura Crítica, la pegajosidad en la resina debido a concentraciones altas de productos condensables se reduce o se elimina en conjunto. Por lo tanto, las concentraciones de productos condensables en el reactor pueden aumentarse después para obtener temperaturas de punto de rocío más elevadas, niveles de condensación superiores y velocidades de producción superiores.

También hemos encontrado que pueden reducirse significativamente problemas asociados con la pegajosidad de polímeros inducida por productos condensables en el reactor cuando se opera por encima de la Temperatura Crítica mediante un proceso que implica: (1) hacer pasar una corriente de reciclado a través de un lecho fluidizado en un reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa, en el que la corriente de reciclado contiene un componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío y un componente de alto peso molecular, (2) polimerizar un monómero de alfa-olefina en presencia de un catalizador, y (3) controlar una cantidad del componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío en la corriente de reciclado de modo que la temperatura de aproximación del punto de rocío de la corriente de reciclado sea inferior a la temperatura de aproximación del punto de rocío cuando se opera con un componente de peso molecular superior que aumenta el punto de rocío solo. Con la presencia del componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío, se reduce la pegajosidad en la resina debida a concentraciones altas de productos condensables. Por lo tanto, las concentraciones de productos condensables en el reactor pueden aumentarse después para obtener temperaturas de punto de rocío más elevadas, niveles de condensación superiores y velocidades de producción superiores.

Además, hemos encontrado que controlando una relación de la cantidad de un componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío con respecto a una cantidad de un componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío permite operar con niveles de condensación aumentados y/o temperaturas de punto de rocío superiores.

Incluso también hemos encontrado que la ineficacia creada operando con componentes de bajo peso molecular que aumentan el punto de rocío pueden mejorarse usando un sistema de recuperación mejorado en el que pueden recuperarse y reciclarse de nuevo al sistema de reacción cantidades de componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío que se pierden usando sistemas de recuperación convencionales.

Para entender mejor la presente invención, es útil debatir sobre la pegajosidad en reactores de fase gaseosa. La pegajosidad puede inducirse en polímeros de dos formas: (1) elevando la temperatura del material, o (2) aumentando la cantidad de componentes disueltos dentro del polímero para una temperatura dada. En el proceso en fase gaseosa, los componentes disueltos incluyen los componentes de peso molecular superior (ebullición más elevada) en el gas del reactor tales como comonómeros (por ejemplo, 1-buteno o 1-hexeno) y componentes que aumentan el punto de rocío, también denominados "agentes de condensación inducida" (ICA). Los ICA son inertes en fluidos condensables (convencionalmente hidrocarburos saturados C5 o C6) que se añaden al reactor para aumentar la capacidad de refrigeración del sistema del reactor para velocidades de producción aumentadas. El uso de ICA se describe también en los documentos de patente de Estados Unidos N° 5,352,749 y 5,436,304. Los componentes de peso molecular inferior tienen menor solubilidad en el polímero y algunos componentes tales como etileno, nitrógeno e hidrógeno tienen típicamente sólo una solubilidad mínima en el polímero y, por lo tanto, no tienden a inducir pegajosidad en el polímero. También sabemos que los polímeros con presencia de menos hidrocarburos disueltos muestran una mejora en la purga y en el manejo de la resina en el equipo corriente abajo del reactor de fase gaseosa.

La figura 2 muestra una aproximación de una curva de fusión de DSC de un polímero. La temperatura de fusión se toma como el máximo de la curva de fusión. La temperatura del lecho del reactor se opera normalmente de forma considerablemente inferior a la temperatura de fusión tal como se muestra. Para una resina de película de LLDPE típica (0,917 g/c³ de densidad, índice de fusión de 1 dg/min) la temperatura de fusión del polímero se encuentra en el intervalo de 119 a 127 °C (medida en seco, sin componentes disueltos). Para estos grados, la temperatura del lecho se ajustaría normalmente a 84 a 87 °C. La pegajosidad en el polímero se induciría si la temperatura del lecho del reactor se aumentara al punto al que comienza a solapar la curva de fusión del polímero tal como se muestra en la figura. Para resinas catalizadas con Ziegler-Natta, tiene lugar pegajosidad cuando se tiene un solapamiento de aproximadamente el 15 % (es decir, el 15 % de la fracción cristalina del polímero está fundida). Para resinas catalizadas con metaloceno, se requiere un grado superior de solapamiento para inducir pegajosidad. Aunque no se conoce una cifra exacta para el metaloceno, se cree que se encuentra en el intervalo del 30 al 40 %.

También puede inducirse pegajosidad en el producto polimérico aumentando la concentración de productos condensables en la fase gaseosa del reactor. Los productos condensables se disuelven en el polímero y actúan reduciendo la curva de fusión del polímero. La pegajosidad en el polímero se obtiene como resultado cuando la curva de fusión se reduce al punto en el que solapa la temperatura de operación del reactor (la temperatura del lecho). Esto es particularmente problemático con componentes de alto peso molecular que aumentan el punto de rocío. La publicación de patente de Estados Unidos N° 2005-0267269, publicada el 1/12/2005, define y divulga el cálculo de una Temperatura Crítica. Si la temperatura del lecho del reactor se reduce de modo que sea igual o inferior a la temperatura crítica, es teóricamente difícil, si no imposible, inducir pegajosidad en la resina fundiendo parcialmente el polímero, independientemente de la concentración de componentes condensables en el sistema del reactor. Además es posible aumentar la concentración de ICA al punto al que la temperatura del punto de rocío del gas del reactor sea igual a la temperatura del lecho. Esto saturaría el gas del reactor con el ICA, pero no induciría pegajosidad en el lecho del fluido.

No obstante, a veces es deseable operar un sistema de reactor a temperaturas superiores a la Temperatura Crítica definida en la publicación de patente de Estados Unidos N° 2005-0267269, publicada el 1/12/2005. En estas aplicaciones, se usan tradicionalmente límites desarrollados empíricamente de temperatura de aproximación del punto de rocío que se usan tradicionalmente para determinar límites de operación. Cuando se opera el sistema de reactor por encima de la Temperatura Crítica, cuanto más cerca esté el punto de rocío de la temperatura del lecho del reactor, mayor será la probabilidad de que las partículas del polímero presentes en el lecho se adhieran entre sí. Como resultado de que el polímero se adhiera entre sí, pueden tener lugar inestabilidades de fluidización. Esto puede causar la formación de aglomerados en el lecho fluidizado y problemas con actividades corriente abajo, tales como retirada, transferencia, purga y extrusión del polímero. Los parámetros de operación varían según el producto y el sistema catalítico. No obstante, las directrices de operación convencionales desarrolladas empíricamente sugieren que cuando se opera por encima de la Temperatura Crítica es mejor mantener la temperatura del punto de rocío del gas de reciclado al menos 5 °C inferior a la temperatura del lecho del reactor cuando se opera con catalizadores organometálicos de sitio único y más de al menos 20 °C de temperatura inferior a la temperatura del lecho del reactor, en particular cuando se opera con catalizadores del tipo Ziegler-Natta o de tipo organocromo.

La expresión "componente que aumenta el punto de rocío" tal como se usa en el presente documento, excluye los monómeros polimerizables, incluidos los que aumentan el punto de rocío. Para los fines de la presente memoria descriptiva, la expresión "componente que aumenta el punto de rocío" incluye hidrocarburos saturados e insaturados no polimerizables. Los ejemplos de componentes que aumentan el punto de rocío son hidrocarburos líquidos fácilmente volátiles, que pueden seleccionarse entre hidrocarburos saturados que contienen de 3 a 10 átomos de carbono. Algunos hidrocarburos saturados adecuados son propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, neopentano, n-hexano, isohexano y otros hidrocarburos C₆ saturados, n-heptano, n-octano y otros hidrocarburos C₇ y C₈ saturados y/o mezclas de los mismos. Preferentemente, la corriente contiene un total del 5 al 60 por ciento en moles de uno o varios componentes que aumentan el punto de rocío. El mismo punto de rocío se calcula a partir de la composición del gas de alimentación analizada, por ejemplo, mediante cromatografía de gases. La temperatura

del punto de rocío puede calcularse usando cualquier ecuación de estado relevante. Un método adecuado usa la Suave-Redlich-Kwong (SRK) como ecuación de estado de referencia. Junto con las temperaturas y presiones reales del gas de reciclado, también se calcula el nivel de líquido condensado en la corriente de reciclado. El nivel de líquido condensado en la corriente de reciclado se expresa como tanto por ciento en moles (% en moles) o tanto por

5 ciento en peso (% en peso) de líquido condensado en la corriente de reciclado en el punto en el que la corriente de reciclado entra en el reactor.

La expresión "componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío" tal como se usa en el presente documento se refiere a hidrocarburos saturados o insaturados no polimerizables que contienen de 3 a 4 átomos de

10 carbono. Algunos componentes de bajo peso molecular que aumentan el punto de rocío incluyen propano, n-butano, isobutano y mezclas de los mismos.

La expresión "componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío" tal como se usa en el presente documento se refiere a hidrocarburos saturados o insaturados no polimerizables que contienen de 5 a 10 átomos de

15 carbono. Algunos componentes de alto peso molecular que aumentan el punto de rocío adecuados son n-pentano, isopentano, neopentano, n-hexano, isohexano y otros hidrocarburos C_6 saturados, n-heptano, n-octano y otros hidrocarburos C_7 y C_8 saturados y/o mezclas de los mismos.

La expresión "temperatura de aproximación del punto de rocío" tal como se usa en el presente documento se refiere a la diferencia entre la temperatura del lecho del reactor y la temperatura del punto de rocío del gas reciclado. Cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento se realiza preferentemente con una temperatura de aproximación del punto de rocío inferior a 20 °C, preferentemente inferior a 15 °C, preferentemente inferior a 10 °C, preferentemente inferior a 5 °C e incluso tan baja como inferior a 2 °C. Por lo tanto, en cualquiera de las reivindicaciones descritas en el presente documento, la temperatura del punto de rocío del gas de reciclado se encuentra preferentemente a menos de 20 °C de la temperatura del lecho, preferentemente a menos de 15 °C de la

20 temperatura del lecho, preferentemente a menos de 10 °C de la temperatura del lecho, preferentemente a menos de 5 °C de la temperatura del lecho e incluso es tan baja como menos de 2 °C de la temperatura del lecho.

Los sistemas catalíticos preferentes o catalizadores de polimerización para cualquiera de las realizaciones del presente documento incluyen, pero no están limitadas a, catalizadores de metales de transición del tipo convencional tales como catalizadores de tipo Ziegler-Natta, un catalizador de óxido de cromo o un catalizador de organocromo. Además, los sistemas catalíticos preferentes incluyen un catalizador de tipo metaloceno de ligando voluminoso (denominado en el presente documento catalizador de sitio único).

30

En una realización preferente, cualquiera de los procesos de polimerización descrito en el presente documento es un proceso sustancialmente continuo. Con continuo se pretende decir un sistema que opera (o se pretende que opere) sin interrupción o cese de la actividad durante periodos prolongados de tiempo (días, semanas o meses). Por ejemplo, un proceso continuo para producir un polímero sería uno en el que los reactantes se introducen continuamente en uno o varios reactores y el producto polímero se retira continuamente. Una de las realizaciones descritas en el presente documento opera continuamente, preferentemente, durante al menos 12 horas, preferentemente al menos 24 horas, preferentemente al menos 36 horas, preferentemente al menos 48 horas, preferentemente al menos 72 horas, preferentemente al menos 7 días, presentemente al menos 14 días, preferentemente al menos 21 días e incluso preferentemente al menos 30 días.

35

40

Una realización de la presente invención proporciona para un proceso de polimerización en fase gaseosa hacer pasar una corriente de reciclado a través de un lecho fluidizado en un reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa, en el que la corriente de reciclado contiene un componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío y un componente de alto peso molecular, polimerizar un monómero de alfa-olefina en presencia de un catalizador, y controlar una cantidad del componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío en la corriente de reciclado de modo que la temperatura de aproximación del punto de rocío de la corriente de reciclado sea inferior a la temperatura de aproximación del punto de rocío cuando se opera con un componte de peso molecular superior que aumenta el punto de rocío solo.

45

50

Los componentes que aumentan el punto de rocío de cualquiera de las realizaciones del presente documento que use un componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío y un componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío puede ser cualquier combinación de uno o varios componentes de bajo peso molecular que aumentan el punto de rocío y uno o varios componentes de alto peso molecular que aumentan el punto de rocío. Por ejemplo, las combinaciones adecuadas de componentes que aumentan el punto de rocío incluyen: un componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío de n-butano y un componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío de n-pentano, isopentano, n-hexano, isohexano, n-heptano, n-octano y/o mezclas de los mismos; un componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío de isobuteno y un componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío de n-pentano, isopentano, n-hexano, isohexano, n-heptano, n-octano y/o mezclas de los mismos; un componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío de propano y un componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío de n-pentano, isopentano, n-hexano, isohexano, n-heptano, n-octano y/o mezclas de los mismos; un componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío de isobutano and propano y un componente de alto peso molecular

55

60

65

que aumenta el punto de rocío de n-pentano, isopentano, n-hexano, isohexano, n-heptano, n-octano y/o mezclas de los mismos; un componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío de propano y n-butano y un componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío de n-pentano, isopentano, n-hexano, isohexano, n-heptano, n-octano, y/o mezclas de los mismos o un componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío de isobutano y n-butano y un componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío de n-pentano, isopentano, n-hexano, isohexano, n-heptano, n-octano y/o mezclas de los mismos.

La temperatura de aproximación del punto de rocío mínima cuando se opera con un componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío solo se determina típicamente empíricamente usando la experiencia operativa previa cuando se opera, mientras se alimenta el componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío solo y no se alimenta un componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío. Tal como se usa en el presente documento, "operar con un componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío solo" significa que el único componente que aumenta el punto de rocío que se está alimentando al sistema de reacción en fase gaseosa como alimentación de componente nuevo es un componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío. Es bien conocido que algunos componentes de bajo peso molecular que aumentan el punto de rocío pueden estar presentes en cantidades pequeñas en la alimentación de comonomero y algunos pueden formarse en el sistema de reacción en fase gaseosa en determinadas reacciones con el sistema catalítico. Con un sistema de recuperación de la ventilación convencional, estos componentes de bajo peso molecular que aumentan el punto de rocío no se acumulan típicamente para representar una concentración significativa en el sistema de reacción en fase gaseosa. Por ejemplo, es de práctica común operar en modo de condensación proporcionando una corriente de componente nuevo de isopentano como un componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío. La temperatura de aproximación del punto de rocío mínima cuando se opera con el componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío se determina empíricamente aumentando la cantidad de componente que aumenta el punto de rocío y observando la temperatura de aproximación del punto de rocío al comienzo de la operación inestable. La operación inestable se evidencia típicamente por la producción de aglomerados, desviaciones de temperaturas en la porción inferior del lecho fluidizado, inestabilidades de densidades másicas fluidizadas u otros métodos de seguimiento de la estabilidad. Por lo tanto, la temperatura de aproximación del punto de rocío mínima era la temperatura del punto de rocío del gas de reciclado observada al comienzo de la operación inestable. Operar con una temperatura de aproximación del punto de rocío inferior a la mínima da como resultado una operación inestable. Las directrices de operación, por lo tanto, requieren que la temperatura de aproximación del punto de rocío se mantenga por encima de la temperatura de aproximación del punto de rocío mínima.

En el pasado, este método empírico ha tenido como resultado típicamente establecer unas directrices de operación que requerían que la temperatura de aproximación del punto de rocío se mantuviera por encima de 20 °C, en particular cuando se operaba con sistemas catalíticos de Ziegler-Natta o de organocromo. Esta temperatura de aproximación del punto de rocío se aplicaba después, generalmente, a toda la operación en modo de condensación para ese tipo de catalizador, independientemente de qué componente que aumenta el punto de rocío se usara en el futuro.

La cantidad del componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío en la corriente de reciclado se controla usando cualquier método adecuado de control de componentes del gas del reactor en un sistema de reacción en fase gaseosa. Por ejemplo, métodos adecuados de control de la cantidad de componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío presente incluyen controlar la velocidad de alimentación de componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío nuevo, controlar la velocidad de alimentación de una corriente de componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío recuperado al sistema de reacción (recuperado en un sistema de recuperación de la ventilación convencional o mejorado), ventilar gases del sistema de reacción o cambiar la cantidad de otros componentes de reciclado en el sistema de reacción.

Otra realización de la presente invención proporciona un proceso de polimerización en fase gaseosa que incluye las etapas de hacer pasar una corriente de reciclado a través de un lecho fluidizado en un reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa, en el que la corriente de reciclado comprende un componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío y un componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío, polimerizar un monómero de alfa-olefina en presencia de un catalizador y controlar la relación de la cantidad de componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío con la cantidad de componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío en la corriente de reciclado.

La relación de la cantidad de componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío con respecto a la cantidad de componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío en la corriente de reciclado se controla mediante cualquier método adecuado de control de relaciones de componentes en el gas del reactor en un sistema de reacción en fase gaseosa. En una realización, la cantidad de componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío se controla mediante un bucle de control. Por ejemplo, los métodos adecuados de control de la relación incluyen analizar la composición del gas de reciclado, determinar una relación molar o en peso, después cambiar la velocidad de alimentación de componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío al sistema de reacción, cambiar la velocidad de alimentación de una corriente de recuperación de componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío al sistema de reacción (recuperación en un sistema de

recuperación de la ventilación convencional o mejorado), ventilar gases del sistema de reacción y/o cambiar la cantidad de otros componentes de reciclado en el sistema de reacción. En otra realización, la relación se controla controlando la cantidad de componente de alto peso molecular aumentador presente usando métodos similares a los descritos anteriormente.

5 Las realizaciones que controlan la relación de la cantidad de componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío con respecto a la cantidad de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío en la corriente de reciclado controlan preferentemente una relación en peso o una relación molar. En el proceso de la invención, la relación molar de componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío con respecto al componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío está controlada a un valor superior a 20/80, preferentemente superior a 30/70, en un intervalo de 30/70 a 90/10, o en un intervalo de 40/60 a 80/20.

15 En una realización de la invención que controla la relación de la cantidad de componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío con respecto a la cantidad de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío en la corriente de reciclado, la relación se controla de modo que la temperatura de aproximación del punto de rocío de la corriente de reciclado sea menor que la temperatura de aproximación del punto de rocío cuando se opera con el componente de peso molecular superior que aumenta el punto de rocío solo.

20 Una realización alternativa de la presente invención proporciona un proceso de polimerización en fase gaseosa que incluye las etapas de: (1) hacer pasar una corriente de reciclado a través de un lecho fluidizado en un reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa con una velocidad de producción inicial; (2) polimerizar un monómero de alfa-olefina en presencia de un catalizador en el reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa; (3) establecer una composición de la corriente de reciclado, comprendiendo la corriente de reciclado un componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío y un componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío; (4) determinar la temperatura del punto de rocío máxima permisible inicial de la corriente de reciclado y (5) aumentar la cantidad del componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío en la corriente de reciclado de modo que la temperatura del punto de rocío real de la corriente de reciclado sea superior a la temperatura del punto de rocío máxima permisible inicial. Una realización de esta alternativa incluye también la etapa de aumentar la velocidad de producción en el reactor de fase gaseosa de modo que la velocidad de producción real sea superior a la velocidad de producción inicial. Otra realización de esta alternativa incluye también la etapa de controlar una relación del componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío con respecto al componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío.

35 La temperatura del punto de rocío máxima permisible inicial se determina típicamente empíricamente considerando la experiencia operativa previa. Por ejemplo, es de práctica común operar en modo de condensación proporcionando una corriente de componente nuevo de un componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío, tal como isopentano, al sistema de reacción. La temperatura del punto de rocío máxima permisible para una temperatura de lecho y producto dados se determinan empíricamente aumentando la cantidad de componente(s) que aumenta(n) el punto de rocío presente(s) observando la temperatura del punto de rocío al comienzo de la operación inestable. La operación inestable se evidencia típicamente por la producción de aglomerados, desviaciones de temperaturas en la porción inferior del lecho fluidizado, inestabilidades de densidades máxicas fluidizadas u otros métodos de seguimiento de la estabilidad. Por lo tanto, convencionalmente, la temperatura de aproximación del punto de rocío máxima permisible para una temperatura de lecho dada era la temperatura del punto de rocío del gas de reciclado observada al comienzo de la operación inestable.

45 En el pasado, este método empírico se realizaba típicamente con componentes de alto peso molecular que aumentan el punto de rocío y daba como resultado el establecimiento de directrices de operación que requerían que la temperatura del punto de rocío máxima permisible del gas de reciclado se mantuviera en un nivel inferior a la temperatura del lecho. Debido a que el riesgo de operaciones del sistema de reacción de fase gaseosa cuando se realizan estos ensayos es grande, los ensayos no se reprodujeron típicamente para cada producto y composición. Esto daba como resultado unas directrices de operación determinadas empíricamente que requerían que el punto de rocío se mantuviera a un valor inferior a la temperatura del lecho para toda la operación en modo de condensación para cada tipo catalítico. Para catalizadores de Ziegler-Natta y de óxido de cromo, este valor fue típicamente de al menos 20 °C. La temperatura del punto de rocío máxima permisible para una condición de operación particular se determinó después restando el valor determinado empíricamente de la temperatura del lecho. Por ejemplo, cuando se opera un sistema de reacción en fase gaseosa con un catalizador de Ziegler-Natta, produciendo un polímero con un índice de fusión de 1,0 a una temperatura del lecho de 85 °C, y un valor determinado empíricamente 20 °C inferior a la temperatura del lecho, la temperatura del punto de rocío máxima permisible del gas de reciclado es de 65 °C.

60 La cantidad de componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío presente en el sistema de reciclado puede aumentarse mediante una diversidad de métodos. Típicamente, la cantidad de componente que aumenta el punto de rocío se aumenta alimentando una corriente de ese componente al sistema de reacción. Debido a que las corrientes de ventilación del recipiente del reactor y de purga contienen cantidades significativas de componentes que aumentan el punto de rocío, estos componentes preferentemente se recuperan y se reciclan de nuevo al sistema de reacción de fase gaseosa. No obstante, los sistemas de recuperación no recuperan todos los

componentes de escape que aumentan el punto de rocío. Alguna cantidad de componente que aumenta el punto de rocío se pierde en la corriente de ventilación del reactor o una corriente de ventilación que sale del sistema de recuperación de la ventilación. Por lo tanto, otro método para aumentar la cantidad de componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío presente en la corriente de reciclado es recuperar y reciclar más del

5

Otra realización alternativa de la presente invención proporciona un proceso de polimerización en fase gaseosa que incluye las etapas de: (1) hacer pasar una corriente de reciclado a través de un lecho fluidizado en un reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa; (2) polimerizar un monómero de alfa-olefina en presencia de un catalizador en el reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa; (3) establecer una composición de la corriente de reciclado y a una velocidad de producción inicial en el reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa, comprendiendo la corriente de reciclado un componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío y un componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío; (4) determinar un nivel de condensación máximo permisible inicial de la corriente de reciclado y (5) aumentar la cantidad del componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío en la corriente de reciclado de tal modo que el nivel de condensación real de la corriente de reciclado sea superior al nivel de condensación máximo permisible inicial. Otra realización de esta alternativa incluye la etapa de aumentar la velocidad de producción en el reactor de fase gaseosa de tal modo que la velocidad de producción real sea superior a la velocidad de producción inicial.

10

15

20

25

30

El punto de rocío máximo permisible inicial se determina típicamente empíricamente considerando la experiencia operativa previa. El punto de rocío máximo permisible se expresa preferentemente como porcentaje de condensación en peso o en moles. El nivel de condensación máximo permisible para un producto o conjunto de condiciones de operación del reactor y restricciones de temperatura dados, tal como temperatura del agua de refrigeración, se determinan empíricamente aumentando las velocidades de producción y observando la temperatura del nivel de condensación al inicio de la operación inestable. La operación inestable se evidencia típicamente por la pérdida de control de la temperatura del lecho, la producción de aglomerados, desviaciones de temperaturas en la porción inferior del lecho fluidizado, inestabilidades de densidades máxicas fluidizadas u otros métodos de seguimiento de la estabilidad. De este modo, el nivel de condensación máximo permisible para un producto o un conjunto de condiciones de operación del reactor dado fue el nivel de condensación del gas de reciclado observado al inicio de la operación inestable.

En el pasado, este método empírico se realizaba típicamente con componentes de alto peso molecular que aumentan el punto de rocío y daba como resultado el establecimiento de directrices de operación que requerían que el nivel de condensación máximo permisible del gas de reciclado se mantuviera por debajo al nivel de condensación máximo permisible. Debido a que el riesgo de operaciones del sistema de reacción de fase gaseosa cuando se realizan estos ensayos es grande, estos ensayos no se reprodujeron típicamente para cada producto y composición. Esto da como resultado determinar empíricamente unas directrices de operación que requieren que el nivel de condensación se mantenga en valores inferiores a los necesarios sobre la base del peor caso de condición del reactor.

35

40

La cantidad de componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío presente en el sistema de reciclado puede aumentarse mediante cualquiera de los métodos descritos anteriormente en el presente documento.

El nivel de condensación real del gas del reciclado, tal como se usa en el presente documento, se refiere al nivel de condensación líquida del gas de reciclado en la entrada del reactor en cualquier momento particular tal como se calcula mediante un programa de propiedades físicas usando una composición de gas de reciclado en ese momento y la temperatura de entrada al reactor en ese momento. El nivel de condensación real es preferentemente superior al 2 % en peso, preferentemente superior al 10 % en peso, preferentemente superior al 15 % en peso, preferentemente superior al 25 % en peso e incluso superior al 30 % en peso, sobre la base de los moles totales del líquido y el gas que penetran en el reactor.

45

50

Con referencia a la figura 4, otra realización alternativa de la presente invención proporciona un proceso de polimerización en fase gaseosa que incluye las etapas de: (1) crear una corriente de ventilación del sistema 11 que comprende gases procedente del reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa; (2) hacer pasar la corriente de ventilación del sistema 11 a través de un sistema de recuperación 12, en el que una porción de la corriente de ventilación del sistema se condensa y se recupera, y en el que se forma una corriente de ventilación no condensada 13; (3) hacer pasar la corriente de ventilación no condensada 13 a un sistema de recuperación mejorado 14; (4) separar una corriente rica en hidrocarburos 15 y una corriente pobre en hidrocarburos 16 a partir de la corriente de ventilación no condensada en el sistema de recuperación mejorado y (5) reciclar la corriente rica en hidrocarburos a la corriente de ventilación del sistema 11 para recuperar una porción condensable de la corriente rica en hidrocarburos.

55

60

Una corriente de ventilación del sistema puede comprender cualquier gas que se libera del reactor o sistema de reacción de fase gaseosa. En una realización de la presente invención, la corriente de ventilación del sistema comprende un gas de ventilación del reactor 17. Un gas de ventilación del reactor 17 comprende típicamente gases del reactor que se liberan directamente del sistema de reactor de fase gaseosa, típicamente desde un punto en el

65

bucle de reciclado. El gas de ventilación del reactor 17 se libera para purgar el sistema de reacción en fase gaseosa de componentes indeseables, reducir la presión del reactor, controlar las composiciones del gas de reciclado u otros requerimientos de operación cuando es necesario ventilar gases directamente desde el reactor de fase gaseosa. Los gases de ventilación del reactor 17 contienen cantidades significativas de monómero(s), comonómero(s) valioso(s) y componentes que aumentan el punto de rocío. Es deseable, típicamente, capturar y reciclar la mayor cantidad de gases valiosos presentes que sea posible.

Una corriente de ventilación del sistema 11 también puede contener otras corrientes que contienen gases de reciclado que pueden representar pérdidas al proceso si se liberan sin recuperar el monómero, comonómero o componentes que aumentan el punto de rocío contenidos. Con referencia, de nuevo, a la figura 4, en una realización, la corriente de ventilación del sistema comprende gases disueltos y gases arrastrados que salen del recipiente de purga 18. Es bien conocido en la técnica que resina de polimerización que sale del reactor de fase gaseosa contiene gases disueltos que comprenden monómero, comonómero y componentes que aumentan el punto de rocío de la corriente de reciclado. También se sabe que cuando la resina de polimerización se transfiere del reactor en fase gaseosa, una determinada cantidad de gas de reciclado es arrastrado con la resina. Los gases disueltos y los gases arrastrados se separan de la resina de polimerización en el recipiente de purga 18, localizado corriente abajo del reactor de fase gaseosa. En una realización de la invención, el proceso comprende además las etapas de: (1) transferir un polímero y gases arrastrados desde el reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa al recipiente de purga 18, en el que el polímero comprende una pluralidad de gases disueltos y en el que los gases disueltos y los gases arrastrados comprenden el componente de bajo peso molecular aumentador; (2) purgar los gases disueltos del polímero en el recipiente de purga 18; y (3) crear la corriente de ventilación del sistema 11, comprendiendo la corriente de ventilación del sistema 11 los gases disueltos y los gases arrastrados.

Todavía con referencia a la figura 4, la corriente de ventilación del sistema 11 pasa a un sistema de recuperación 12. El sistema de recuperación 12 puede ser cualquier configuración adecuada para la recuperación de monómeros, comonómeros y/o componentes que aumentan el punto de rocío. El sistema de recuperación comprende típicamente un compresor 20 con al menos una etapa de compresión seguida por un dispositivo de refrigeración 21 y un refrigerador 22, en el que una porción de la corriente de ventilación del sistema se condensa, formando una corriente que contiene líquido condensado y gases no condensados. La corriente líquida condensada se recupera después separando el líquido condensado de los gases no condensados en un tambor de recuperación de líquido 23. El líquido recuperado se bombea después de nuevo al sistema de reacción en fase gaseosa y se alimenta a la línea de reciclado en la ubicación bien corriente arriba o bien corriente abajo del dispositivo de refrigeración del bucle del gas de ciclo (no se muestra). Los gases no condensados se hacen pasar después fuera del tambor de líquidos recuperados en forma de una corriente de ventilación no condensada 13.

De nuevo con referencia a la figura 4, el sistema de recuperación mejorado 14 se usa para separar una corriente rica en hidrocarburos 15 y una corriente pobre en hidrocarburos 16 a partir de la corriente de ventilación no condensada 13. La corriente rica en hidrocarburos se lleva después de nuevo al sistema de recuperación 12 para recuperar una porción condensable de la corriente rica en hidrocarburos. El sistema de recuperación mejorado 14 es cualquier sistema adecuado para separar gases de hidrocarburos, en particular monómeros, comonómeros y/o componentes que aumentan el punto de rocío, contenido en la corriente de ventilación no condensada 13 de los otros gases típicamente no condensables. La recuperación mejorada puede ser mediante separación con membrana, absorción por cambio de presión ("PSA") o condensación de recuperación mejorada.

Las unidades de membrana pueden ser cualquier unidad de membrana adecuada eficaz en la separación de hidrocarburos, preferentemente hidrocarburos C_2 a C_{10} , de otros gases tales como nitrógeno, hidrógeno u otros componentes de reciclado. Las unidades de membrana conocidas en la técnica hacen pasar típicamente el hidrocarburo a través de la membrana, al que es permeable, y rechazan nitrógeno y otros gases a los que no es permeable. No obstante, las unidades de membrana que no son permeables a hidrocarburos y son permeables a nitrógeno y otros gases también son adecuadas para la presente invención.

Las unidades de PSA pueden ser cualquier sistema de PSA que sea adecuado para efectuar la separación deseada.

La expresión "condensación de recuperación mejorada" se usa en el presente documento para referirse a cualquier sistema o método de condensación de monómeros, comonómeros y/o componentes que aumentan el punto de rocío usando presión o temperatura aumentada. Los sistemas de condensación de recuperación mejorada típicamente comprimen y/o enfrían la corriente de ventilación no condensada 13 seguido por la separación de líquido condensado y de gases no condensados. Métodos adecuados de condensación de recuperación mejorada son los sistemas o métodos que exponen la corriente de ventilación no condensada 13 a presiones y temperaturas superiores a la curva presión/temperatura mostrada en la figura 5. En una realización de la invención, la condensación de recuperación mejorada expone la corriente de ventilación no condensada 13 a: una temperatura inferior a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una presión superior a aproximadamente 3 Barg (401,33 kPa); una temperatura inferior a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una presión superior a aproximadamente 5 Barg (601,33 kPa); una temperatura inferior a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una presión superior a aproximadamente 6,5 Barg (751,33 kPa); una temperatura inferior a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una presión superior a aproximadamente 8 Barg (901,33 kPa); una temperatura inferior a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una presión superior a aproximadamente 10 Barg (1101,33 kPa) o una temperatura inferior a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una presión superior a aproximadamente 13 Barg

(1401,33 kPa).

Otra realización alternativa de la presente invención proporciona un proceso de polimerización en fase gaseosa que incluye las etapas de: (1) hacer pasar una corriente de reciclado a través de un lecho fluidizado en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa, en el que la corriente de reciclado comprende un componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío y (2) polimerizar un monómero de alfa-olefina en presencia de un catalizador, en el que la polimerización se opera en un modo condensado y en el que el nivel de fluido condensable en la corriente de reciclado que penetra en el reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa es superior al 2 % en peso sobre la base del peso total de la corriente de reciclado que penetra en el reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa.

Para los fines de la presente invención y las reivindicaciones adjuntas, la expresión "temperatura del lecho" se define como la media de la temperatura del lecho fluidizado a una elevación de al menos la mitad del diámetro del reactor sobre la placa distribuidora y una distancia radia de al menos 7 centímetros desde la pared del reactor.

Cualquiera de las realizaciones del presente documento pueden operarse con un catalizador de polimerización que comprende un metal, y la relación molar de fluido condensable con respecto al metal es superior a 500:1, preferentemente en el intervalo de 900:1 a 10.000:1, preferentemente de 1500:1 a 20.000:1.

Cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento, preferentemente, se operan continuamente durante al menos 12 horas, preferentemente al menos 24 horas, preferentemente al menos 36 horas, preferentemente al menos 48 horas, preferentemente al menos 72 horas, preferentemente al menos 7 días, presentemente al menos 14 días, preferentemente al menos 21 días e preferentemente al menos 30 días.

25 Proceso de polimerización

Los catalizadores y sistemas catalíticos de polimerización descritos anteriormente son adecuados para su uso en cualquier proceso de polimerización en fase gaseosa, incluidos procesos de lecho fluidizado o de lecho agitado. Es particularmente preferente un proceso de polimerización en fase gaseosa en el que se usan uno o varios fluidos condensables tal como se describe en el presente documento.

Típicamente en un proceso de polimerización en fase gaseosa se usa un ciclo continuo en el que una parte del ciclo de un sistema de reactor, una corriente de gas de ciclo, conocida también como corriente de reciclado o medio fluidizado, se calienta en el reactor mediante el calor de polimerización. El calor se elimina de la composición de reciclado en otra parte del ciclo mediante un sistema de refrigeración externo al reactor. Generalmente, en un proceso de lecho fluidizado para producir polímeros, una corriente gaseosa que contiene uno o varios monómeros se cicla continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia de un catalizador en condiciones reactivas. En un proceso preferente, un fluido condensable tal como se describe en el presente documento se introduce al proceso con el fin de aumentar la capacidad de refrigeración de la corriente de reciclado. La introducción intencionada de un fluido condensable al proceso en fase gaseosa es un proceso en modo condensado. La corriente gaseosa se retira del lecho fluidizado y se recicla de nuevo al reactor. Simultáneamente, el producto polimérico se retira del reactor del reactor y se añade monómero nuevo para reemplazar el monómero polimerizado. (Véanse, por ejemplo, los documentos de patente de los Estados Unidos N° 4.543.399; 4.588.790; 5.028.670; 5.317.036; 5.352.749; 5.405.922; 5.436.304; 5.453.471; 5.462.999; 5.616.661 y 5.668.228.

45 Fluidos condensables

Existen generalmente dos tipos de materiales condensables usados en sistemas de reactor de fase gaseosa, comonomeros y componentes que aumentan el punto de rocío (también denominados agentes de condensación o "ICA"). Los comonomeros se usan típicamente para controlar la densidad del producto de resina. Los comonomeros comunes usados en reactores de fase gaseosa son 1-buteno, 1-hexeno y 4-metil-1-penteno. Estos comonomeros se consideran gases condensables debido a que (dependiendo de la concentración) se condensan fácilmente a las temperaturas de gas de entrada típicas de 25 a 35 °C. Por el contrario, etileno, nitrógeno e hidrógeno en el sistema de reacción son no condensables típicamente a estas temperaturas.

La segunda clase de gases condensables en el reactor lo constituyen las ICA. El tipo más común de ICA es isopentano, pero también pueden usarse isobutano, n-hexano u otros hidrocarburos de puntos de ebullición similares. El papel de los ICA es elevar la temperatura del punto de rocío del gas de reactor, con el fin de inducir más condensación a las condiciones del gas de entrada al reactor del dispositivo de refrigeración. La condensación mejorada que esto proporciona da una capacidad de refrigeración al reactor adicional y posibilita unas velocidades de producción más elevadas del reactor. El uso de ICA se explica adicionalmente en los documentos de patente de Estados Unidos con las referencias 5.352.749; 5.405.922 y 5.436.304. Los fluidos condensables útiles en la presente invención son preferentemente inertes al catalizador, reactantes y al producto polimérico producido; también pueden incluir monómeros. Los fluidos condensables también se introducen en el sistema de reacción/reciclado o en cualquier otro punto en el sistema. Los fluidos condensables también pueden incluir comonomeros condensables polimerizables tales como olefinas, diolefinas o mezclas de los mismos, incluidos algunos de los monómeros

mencionados en el presente documento que pueden incorporarse parcial o totalmente al producto polimérico. Preferentemente, la corriente de alimentación o reciclado contiene del 5 al 60 por ciento en moles de un fluido condensable, preferentemente teniendo el fluido condensable un átomo de carbono menos que el comonomero o al menos un átomo de carbono menos que el comonomero.

5 En una realización el componente que aumenta el punto de rocío está presente en más del 1 % en peso, sobre la base de los moles del fluido condensable presente en el reactor, preferentemente en más del 3 % en peso, preferentemente en más del 5 % en peso, preferentemente en más del 7 % en peso, preferentemente en más del 10 % en peso, preferentemente en más del 15 % en peso, preferentemente en más del 20 % en peso, preferentemente en más del 25 % en peso, preferentemente en más del 30 % en peso, preferentemente en más del 35 % en peso, preferentemente en más del 40 % en peso, preferentemente en más del 50 % en peso, preferentemente en más del 55 % en peso, preferentemente en más del 60 % en peso, preferentemente en más del 70 % en peso, preferentemente en más del 80 % en peso, preferentemente en más del 90 % en peso. En otra realización, el componente que aumenta el punto de rocío está presente en más del 1 % en moles, sobre la base de los moles de componentes que aumenta el punto de rocío, monómeros y cualquier disolvente de hidrocarburo presente en el reactor, preferentemente en más del 3 % en moles, preferentemente en más del 5 % en moles, preferentemente en más del 7 % en moles, preferentemente en más del 10 % en moles, preferentemente en más del 15 % en moles, preferentemente en más del 20 % en moles, preferentemente en más del 25 % en moles, preferentemente en más del 30 % en moles, preferentemente en más del 35 % en moles, preferentemente en más del 40 % en moles, preferentemente en más del 50 % en moles, preferentemente en más del 55 % en moles, preferentemente en más del 60 % en moles, preferentemente en más del 70 % en moles, preferentemente en más del 80 % en moles, preferentemente en más del 90 % en moles. En el caso de que la base en moles no esté determinada por el % en moles del componente que aumenta el punto de rocío, debe presumirse que se basa en el peso total de los componentes que aumentan el punto de rocío, monómeros y disolventes de hidrocarburo presentes en el reactor.

25 Monómeros

30 En una realización, el proceso de la presente invención se dirige a un proceso de polimerización en fase gaseosa de uno o varios monómeros de olefina que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 12 átomos de carbono y de 2 a 8 átomos de carbono. La invención está particularmente bien adaptada a la polimerización de dos o más monómeros olefínicos de etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metil-penteno-1, hexeno-1, octeno-1 y deceno-1.

35 Otros monómeros útiles en el proceso de la invención incluyen monómeros etilénicamente insaturados, diolefinas que tienen de 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados o no conjugados, polienos, monómeros vinílicos y olefinas cíclicas. Los monómeros no limitantes útiles en la invención incluyen butadieno, norborneno, norbornadieno, isobutileno, vinilbenzociclobutano, etilideno norborneno, isopreno, dicitlopentadieno y ciclopenteno.

40 En una realización preferente del proceso de la invención, se produce un copolímero de etileno en el que el etileno y un comonomero que tiene al menos una alfa-olefina que tiene de 3 a 15 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono y lo más preferente de 4 a 8 átomos de carbono, se polimerizan en un proceso en fase gaseosa.

45 En otra realización del proceso de la invención, se polimeriza etileno o propileno con al menos dos comonomeros diferentes, opcionalmente, uno de los cuales puede ser un dieno, para formar un terpolímero.

Proceso en modo condensado

50 En el proceso en fase gaseosa de la invención, el proceso en fase gaseosa se opera en un modo condensado, en el que un fluido condensable inerte tal como se ha descrito anteriormente se introduce al proceso para aumentar la capacidad de reciclado de la corriente de reciclado. Estos fluidos condensables inertes se denominan agentes de condensación inducida o ICA. Para más detalles de un proceso en modo condensado véanse los documentos de patente de Estados Unidos N° 5.342.749 y 5.436.304.

55 Para lograr capacidades de refrigeración superiores y posibilitar velocidades de producción del reactor superiores, es deseable aumentar la temperatura del punto de rocío de la corriente de reciclado para permitir un nivel superior de condensación en la entrada al reactor de fase gaseosa. La temperatura del punto de rocío de la corriente de reciclado se eleva típicamente aumentando la presión de operación del sistema de reacción/reciclado y/o aumentando el porcentaje de fluidos condensables (ICA y/o comonomeros) y disminuir el porcentaje de gases no condensables en la corriente de reciclado. Las ventajas de un proceso que opera en modo condensado aumentan generalmente directamente con la cercanía de la temperatura del punto de rocío de la corriente de reciclado a la temperatura de reacción dentro del interior del lecho fluidizado. Las ventajas del proceso pueden aumentarse directamente con el porcentaje de líquido en la corriente de reciclado devuelta al reactor. Par una temperatura de gas de entrada dada, temperaturas del punto de rocío superiores causan un nivel aumentado de condensación (% en peso condensado más alto). Los niveles de condensación superiores proporcionan una refrigeración adicional y, con ello, una capacidad de velocidad de producción superior en el reactor.

En una realización, el fluido condensable está presente en una cantidad superior al 5 por ciento en peso (% en peso), preferentemente superior al 10 % en peso, preferentemente superior al 15 % en peso, preferentemente superior al 20 % en peso, preferentemente superior al 25 % en peso, preferentemente superior al 30 % en peso o preferentemente superior al 40 % en peso sobre la base del medio de fluidización que se está reintroduciendo en el reactor.

Condiciones de reactor

La presión del reactor en cualquiera de los procesos en fase gaseosa descritos en las realizaciones anteriores varía de 100 psig (690 kPa) a 500 psig (3448 kPa), preferentemente en el intervalo de 200 psig (1379 kPa) a 400 psig (2759 kPa), más preferentemente en el intervalo de 250 psig (1724 kPa) a 350 psig (2414 kPa).

La temperatura del lecho del reactor en cualquiera de los procesos en fase gaseosa descritos en las realizaciones anteriores puede variar de 30 °C a 120°C, preferentemente de 60 °C a 115 °C, más preferentemente en el intervalo de 70 °C a 110 °C y del modo más preferente en el intervalo de 70 °C a 100 °C. En otra realización, la temperatura del lecho es superior a la temperatura ambiente (23°C), preferentemente superior a 30 °C, preferentemente superior a 50 °C y preferentemente superior a 70 °C.

En una realización preferente, en cualquiera de los procesos en fase gaseosa descritos en las realizaciones anteriores, el proceso produce de más de 500 lbs de polímero por hora (227 kg/h) a 200.000 lbs/h (90.900 kg/h) o más de polímero, preferentemente más de 1000 lbs/h (455 kg/h), más preferentemente más de 10.000 lbs/h (4540 kg/h), incluso más preferentemente más de 25.000 lbs/h (11.300 kg/h), aún más preferentemente más de 35.000 lbs/h (15.900 kg/h), incluso aún más preferentemente más de 50.000 lbs/h (22.700 kg/h) y del modo más preferente de más de 65.000 lbs/h (29.000 kg/h) a más de 100.000 lbs/h (45.500 kg/h).

En una realización preferente del proceso de la invención, en cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento, el fluido condensable se usa en una cantidad tal que la relación molar del o de los fluidos condensables con respecto al metal de uno o varios de los catalizadores o sistemas catalíticos de polimerización, especialmente cuando el metal es un metal del grupo 3 al 12, preferentemente un metal del grupo 3 al 8 y del modo más preferente un metal del grupo 4 al 6, se encuentra en una relación molar de 500: 1 a 20.000:1, preferentemente de 500:1 a 10.000:1, preferentemente de 900:1 a 8000:1, incluso más preferentemente de 2000:1 a 5000:1 y del modo más preferente de 2000:1 a 3500:1.

En otra realización preferente de cualquiera de las realizaciones del proceso de la invención del presente documento, la cantidad de uno o varios fluidos condensables se determina mediante la presión parcial del componente que aumenta el punto de rocío que se está introduciendo en el proceso, en particular en el reactor. En esta realización, la presión parcial del fluido condensable (preferentemente un hidrocarburo saturado C₂ a C₁₀) se encuentra en el intervalo de 1 psia (6,9 kPa) a 500 psia (3448 kPa), preferentemente se encuentra en el intervalo de 2 psig (13,8 kPa) a 250 psia (1724 kPa), más preferentemente se encuentra en el intervalo de 2 psia (13,8 kPa) a 100 psia (690 kPa), aún más preferentemente se encuentra en el intervalo de 5 psia (34,5 kPa) a 90 psia (621 kPa) y del modo más preferente se encuentra en el intervalo de 5 psia (34,5 kPa) a 80 psia (552 kPa).

Producto polimérico de la invención

Los polímeros producidos mediante el proceso de la invención son útiles en la fabricación de una amplia diversidad de productos y útiles en muchas aplicaciones de uso final. Los polímeros producidos con el proceso de la invención incluyen polietilenos lineales de densidad baja, elastómeros, plastómeros, polietilenos de alta densidad, polietilenos de baja densidad, polipropileno y copolímeros de polipropileno.

Los polímeros producidos, típicamente polímeros basados en etileno, tienen una densidad en el intervalo de 0,86g/cm³ a 0,97 g/cm³, preferentemente en el intervalo de 0,88 g/cm³ a 0,965 g/cm³, más preferentemente en el intervalo de 0,900 g/cm³ a 0,96 g/cm³, incluso más preferentemente en el intervalo de 0,905 g/cm³ a 0,95 g/cm³, aún incluso más preferentemente en el intervalo de 0,910 g/cm³ a 0,940 g/cm³ y del modo más preferente superior a 0,915 g/cm³.

En una realización, los polímeros producidos por el proceso de la invención tienen típicamente una distribución de pesos moleculares, un peso molecular promedio en peso entre un peso molecular promedio en número (M_w/M_n) superior a de 1,5 a 30, particularmente superior a de 2 a 15, más preferentemente superior a de 2 a 10, incluso más preferentemente superior a de 2,2 a menos de 8 y del modo más preferente superior a de 2,5 a 8. La relación M_w/M_n se mide usando técnicas de cromatografía de permeación en gel bien conocidas en la técnica.

En otra realización más, los polímeros basados en etileno producidos con el proceso de la invención tienen típicamente una distribución de composición estrecha o amplia tal como se mide mediante el índice de amplitud de distribución de composiciones (CDBI). Más detalles para determinar el CDBI de un copolímero son conocidos por los expertos en la técnica. Véase, por ejemplo, la solicitud de patente PCT WO 93/03093, publicada el 18 de febrero de

1993. Típicamente, cuando se usa un catalizador de polimerización de tipo ligando masivo de metaloceno en el proceso de la invención que produce un copolímero o terpolímero de etileno, los CDBI se encuentran generalmente en el intervalo del 50 % al 99 %, preferentemente en el intervalo del 55 % al 85 % y más preferentemente del 60 % al 80 %, incluso más preferentemente superior al 60 %, aún incluso más preferentemente superior al 65 %.

5 Típicamente, cuando se usa un catalizador de polimerización de metal de transición del tipo convencional en el proceso de la invención que produce un copolímero o terpolímero de etileno, los CDBI son generalmente inferiores al 50 %, más preferentemente inferiores al 40 % y del modo más preferente inferiores al 30 %. También, si se está usando un catalizador de polimerización del tipo metaloceno de ligando masivo o un catalizador de polimerización de metal de transición del tipo convencional y con el proceso se fabrica un homopolímero de etileno, el CDBI es el 100 %.

15 Generalmente, los polímeros producidos mediante el proceso de la invención en una realización tienen un índice de fusión (MI) o (I_2) medido usando la norma ASTM-D-1238 (190 °C/2,16 kg) en el intervalo de 0,01 dg/min a 1000 dg/min, más preferentemente de 0,01 dg/min a 100 dg/min, incluso más preferentemente de 0,1 dg/min a 50 dg/min y del modo más preferente de 0,1 dg/min a 10 dg/min. También, generalmente, los polímeros de la invención tienen una relación de índices de fusión (I_{21}/I_2) [I_{21} se mide usando la norma ASTM-D-1238 (190 °C/21,6 kg)] de 10 a menos de 25, más preferentemente de 15 a menos de 25. Además, en otra realización, los polímeros tienen una relación de índices de fusión (I_{21}/I_2) [I_{21} se mide usando la norma ASTM-D-1238 (190 °C/21,6 kg)] preferentemente superior a 25, más preferentemente superior a 30, incluso más preferentemente superior a 40, incluso aún más preferentemente superior a 50 y del modo más preferente superior a 65. En otra realización más, los polímeros, en particular polímeros producidos en el proceso de la invención usando un catalizador de polimerización de tipo Ziegler-Natta, tienen una relación de índices de fusión (I_{21}/I_2) [I_{21} se mide usando la norma ASTM-D-1238 (190 °C/21,6 kg)] en el intervalo de 15 a 40, preferentemente en el intervalo de 20 a 35, más preferentemente en el intervalo de 22 a 30 y del modo más preferente en el intervalo de 24 a 27.

25 En otra realización más, se producen polímeros basados en propileno en el proceso de la invención. Estos polímeros incluyen polipropileno atáctico, polipropileno isotáctico y polipropileno sindiotáctico. Otros polímeros de propileno incluyen copolímeros aleatorios, de bloque o de impacto de propileno.

30 Los polímeros producidos mediante el proceso de la invención son útiles en operaciones de moldeo tales como extrusión y coextrusión en películas, láminas y fibras, así como en moldeo por soplado, moldeo por inyección y moldeo por rotación. Las películas incluyen películas de soplado y de molde moldeadas mediante coextrusión o laminación, película retráctil, película adherente, película extensible, películas de sellado y películas orientadas. Las películas son útiles en envases de aperitivos, bolsas para uso pesado, sacos de comestibles, envases de comida cocinada y congelada, envases médicos, forros industriales, membranas, aplicaciones en contacto con comida y de no contacto con comida. Las fibras incluyen hilado de fusión, hilado de solución y operaciones de fibra de soplado de fusión para su uso en moldes de materiales tejidos y materiales no tejidos para fabricar filtros, telas de pañales, ropas médicas, geotextiles. Los artículos extrudidos incluyen tubos médicos, recubrimientos de alambres y cables, geomembranas y revestimientos. Los artículos moldeados incluyen construcciones de una capa o de varias capas en forma de botellas, tanque, artículos con hueco grande y recipientes de comida rígidos y juguetes.

Ejemplos

45 Con el fin de proporcionar una mejor comprensión de la presente invención que incluya ventajas representativas de la misma, se ofrecen los ejemplos siguientes.

50 Los ensayos se realizaron en sistemas de reacción de fase gaseosa comerciales para investigar el efecto de reemplazar una porción de un componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío por un componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío. Para los ejemplo 1 a 7, el proceso se operó inicialmente alimentando sólo un componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío y usando un sistema de recuperación de la ventilación convencional. Se alimentó después una mezcla de n-butano e isobutano al sistema de reacción en fase gaseosa y la alimentación de isopentano reducida con el fin de obtener una concentración de componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío. Las condiciones y resultados del ensayo se muestran en la tabla 1. Los ejemplos 1-3 se operaron sin recuperación de la ventilación mejorada (solo recuperación de la ventilación convencional). Los ejemplos 4-7 se obtuvieron usando un sistema de recuperación mejorado que comprendía un dispositivo de separación de membrana en una configuración que se muestra en la figura 4.

TABLA 1

| Ejemplo nº | Premembrana | | | Posmembrana | | | |
|-----------------|-------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|-----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Comienzo | 2-oct-02 | 11-dic-02 | 20-may-02 | 15-may-03 | 14-oct-03 | 24-jun-03 | 28-jul-03 |
| Duración (días) | 4 | 2 | 2 | 2 | 1 | 2 | |

ES 2 394 023 T3

| | | | | | | | |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Aproximándose a límite de fluidización | N | S | S | S | N | N | S |
| Parámetros Rx | | | | | | | |
| MI | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | ? |
| Velocidad de producción (t/h) | 65,0 | 62,2 | 61,2 | 67,3 | 72,6 | 66,9 | 69,3 |
| P. rx – salida (kPag) | 2200 | 2200 | 2200 | 2200 | 2200 | 2200 | 2200 |
| T. rx del lecho (°C) | 85 | 85 | 84,2 | 85 | 85 | 85 | 85 |
| Velocidad superficial del gas (m/s) | 0,770 | 0,803 | 0,751 | 0,808 | 0,807 | 0,813 | 0,820 |
| Velocidad del gas de ciclo (m3/h) | 51,762 | 53,980 | 50,485 | 54,316 | 54,249 | 54,653 | 55,123 |
| Velocidad de líquidos recuperados (t/h) | 6,17 | 6,44 | 7,12 | 8,14 | 8,88 | 8,05 | 8,77 |
| T del punto de rocío – entrada (°C) | 66,7 | 66,91 | 65,92 | 69,36 | 69,2 | 66,97 | 67,08 |
| Temp. de aproximación al punto de rocío (°C) | 18,3 | 18,09 | 18,24 | 15,64 | 15,8 | 18,03 | 17,92 |
| Composición del gas de ciclo | | | | | | | |
| H2 (% en moles) | 6,79 | 7,05 | 9,92 | 7,56 | 6,94 | 9,93 | 9,80 |
| N2 (% en moles) | 22,87 | 25,10 | 23,25 | 21,64 | 19,91 | 20,65 | 20,39 |
| C2= (% en moles) | 38,22 | 38,54 | 36,51 | 36,69 | 37,49 | 36,62 | 36,53 |
| C2= (% en moles) | 3,43 | 1,80 | 2,19 | 3,85 | 2,72 | 3,33 | 2,94 |
| C4= (% en moles) | 14,65 | 14,02 | 13,97 | 13,23 | 14,80 | 13,53 | 14,74 |
| nC4 + iC4 (% en moles) | 3,21 | 2,65 | 3,69 | 5,71 | 8,53 | 6,04 | 6,51 |
| Otros C4 inertes (% en moles) | 1,13 | 0,31 | 1,01 | 0,99 | 1,26 | 0,67 | 0,25 |
| iC5 (% en moles) | 5,82 | 6,08 | 5,67 | 6,24 | 4,97 | 5,73 | 5,53 |
| mC5 (% en moles) | 3,88 | 4,45 | 3,79 | 4,09 | 3,38 | 3,50 | 3,31 |
| Total de C4 inertes (% en moles) | 4,34 | 2,96 | 4,70 | 6,70 | 9,79 | 6,71 | 6,76 |
| Total pesados | 28,69 | 27,51 | 28,13 | 30,26 | 32,94 | 29,47 | 30,3A |
| Total | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| C4 inertes / total inertes de condensación | 0,31 | 0,22 | 0,33 | 0,39 | 0,54 | 0,42 | 0,43 |
| Condiciones del sistema de refrigeración | | | | | | | |
| T. rx de entrada (°C) | 47,23 | 47,91 | 46,3 | 50,80 | 49,60 | 49,98 | 48,91 |
| T, refrigerador, proceso, salida (°C) | 49,37 | 50,27 | 48,26 | 52,50 | 51,40 | 50,71 | 50,65 |
| T, phe, agua templada, entrada (°C) | 51,64 | 51,77 | 52,09 | 56,01 | 54,02 | 53,88 | 54,09 |
| T, phe, agua templada, salida (°C) | 34,04 | 34,35 | 34,26 | 34,62 | 31,58 | 35,34 | 33,78 |
| T, phe, agua templada, control (°C) | 37,94 | 38,51 | 39,64 | 42,58 | 38,31 | 40,51 | 39 |
| T, agua del mar, entrada (°C) | 29,50 | 29 | 82 | 30,67 | 30,51 | 29,46 | 30,48 |
| Q, agua templada, total (t/h) | 4330 | 4320 | 4357 | 4642 | 4200 | 4590 | 4141 |
| Q, agua del mar, (t/h) | 5371 | 5269 | 5575 | 5698 | 7867 | 5578 | 5766 |

Los ejemplos de la tabla 1 muestran que para la misma temperatura del lecho del reactor, el sistema opera apropiadamente ya que la cantidad de componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío aumenta y la temperatura del punto de rocío aumenta. Ya que la temperatura del punto de rocío aumenta, la capacidad de producción del sistema de reacción en fase gaseosa aumenta. Comparando el ejemplo 2 con el ejemplo 7, ya que la relación de componentes de bajo peso molecular que aumentan el punto de rocío (mezcla de n-butano e isobutano) con respecto al componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío (isopentano) aumentó de una relación de 20/70 a una relación de 50/50, la temperatura del punto de rocío aumentó de 67,4 °C a 69,0 °C, la temperatura de aproximación del punto de rocío disminuyó 1,5 °C y la velocidad de producción aumentó en 10,4 toneladas por hora. Claramente, la mayor cantidad de componentes que aumentan el punto de rocío n-butano/isobutano presente proporciona una capacidad de eliminación del calor aumentada y, con ello, una

capacidad de producción aumentada. La figura 3 muestra una representación de aproximación del punto de rocío a partir de los datos de los ejemplos, con la temperatura de aproximación del punto de rocío extrapolada a relaciones superiores de componentes de bajo peso molecular que aumentan el punto de rocío con respecto a la totalidad de los componentes que aumentan el punto de rocío. Los datos de la figura 3 se generaron a partir de operaciones comerciales, en las que la práctica es no llegar al límite último de estabilidad del lecho fluido. Las temperaturas de aproximación del punto de rocío presentadas en la figura 3 son en las que no se advierte la primera aparición de aglomerados (restos pesados). La operación mantenida puede ser posible a temperaturas de aproximación del punto de rocío de 3 a 5 grados de proximidad a la temperatura del lecho. No obstante, los datos demuestran la mejora sustancial en la aproximación del punto de rocío que puede lograrse proporcionada por relaciones superiores de ICA de peso molecular bajo con respecto a ICA de peso molecular alto. Los datos presentados en la figura 3 se refieren a una operación a temperaturas del lecho de 85 °C. La operación comercial a temperatura del lecho más reducida ha mostrado incluso temperaturas de aproximación del punto de rocío más pequeñas.

Comparando los ejemplos 1-3 y los ejemplos 4-7, es obvio que es beneficioso instalar un sistema de recuperación de la ventilación mejorado. Esto es debido a que el contenido de nitrógeno en el sistema de reacción en fase gaseosa debe reducirse a niveles inferiores (el 19-21 % en moles frente al 23-25 % en moles) con el fin de "dejar sitio" en el reactor para la cantidad aumentada de componentes que aumentan el punto de rocío requeridos cuando se usan componentes de bajo peso molecular que aumentan el punto de rocío. Para reducir la concentración de nitrógeno, puede ser necesario tomar una ventilación más grande del sistema de reacción en fase gaseosa.

El sistema de recuperación de la ventilación mejorado permite la recuperación de comonómeros y componentes que aumentan el punto de rocío valiosos a partir de un flujo de ventilación más elevado. La recuperación permite la operación comercialmente económica con los componentes de bajo peso molecular que aumentan el punto de rocío. Además, algunas instalaciones de operación pueden limitarse al suministro de comonómeros y componentes que aumentan el punto de rocío. La recuperación reduce la velocidad de alimentación requerida de comonómero y componentes que aumentan el punto de rocío, permitiendo de este modo la operación de estas instalaciones para usar componentes de bajo peso molecular que aumentan el punto de rocío.

Aunque la presente invención se ha descrito en detalle considerable con referencia a versiones y ejemplos determinados preferentes de la misma, son posibles otras versiones. Por ejemplo, puede usarse cualquier combinación de componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío. Además, el sistema de recuperación mejorado puede comprender una membrana, una PSA o cualquier otro sistema adecuado para separar gases inertes o de otro tipo de hidrocarburos condensables. Claramente, la presente invención puede usarse en una diversidad de procesos, incluidos otros tipos de producción de polietileno y polipropileno. Por lo tanto, el espíritu y alcance de las reivindicaciones adjuntas no debería limitarse a la descripción de las versiones preferentes contenidas en el presente documento.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de polimerización en fase gaseosa que comprende las etapas de: hacer pasar una corriente de reciclado a través de un lecho fluidizado en un reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa, en el que la corriente de reciclado comprende un componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío, en el que el componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío es un hidrocarburo saturado o insaturado no polimerizable que contiene de 3 a 4 átomos de carbono, y un componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío, en el que el componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío comprende un hidrocarburo C₅ a C₁₀ saturado o insaturado no polimerizable; controlar la relación molar de la cantidad del componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío con respecto al componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío en la corriente de reciclado a un valor superior a 20/80; y polimerización de al menos un monómero de alfa-olefina en presencia de un catalizador, en el que la polimerización se realiza de forma condensada, y en el que el nivel de fluido condensable en la corriente de reciclado que penetra al reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa es superior a 2 por ciento en moles sobre la base de los moles totales de la corriente de reciclado que entra en el reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que al menos un monómero de alfa-olefina está seleccionado del grupo que consta de etileno, propileno, butano, hexeno, octeto y mezclas de los mismos.
3. El proceso de la reivindicación 1 ó 2, en el que el nivel de fluido condensable es superior al 10 por ciento en moles.
4. El proceso de la reivindicación 1 ó 2, en el que el nivel de fluido condensable es superior al 25 por ciento en moles.
5. El proceso de la reivindicación 1 ó 2, en el que el nivel de fluido condensable es superior al 30 por ciento en moles.
6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la catálisis está seleccionada del grupo que consta de un sistema catalítico de tipo Ziegler-Natta; un sistema catalítico de óxido de cromo; un sistema catalítico de organocromo; un sistema catalítico de sitio único; y mezclas de los mismos.
7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío está seleccionado del grupo que consta de propano, n-butano, isobutano y mezclas de los mismos.
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío está seleccionado del grupo que consta de n-pentano, isopentano, neopentano, n-hexano, isohexano, n-heptano, n-octano y mezclas de los mismos.
9. El proceso de la reivindicación 1, en el que la relación molar del componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío con respecto al componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío es superior a 30/70.
10. El proceso de la reivindicación 9, en el que la relación molar del componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío con respecto al componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío está en un intervalo de 30/70 a 90/10.
11. El proceso de la reivindicación 9, en el que la relación molar del componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío con respecto al componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío está en un intervalo de 40/60 a 80/20.
12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que la relación del componente de bajo peso molecular que aumenta el punto de rocío con respecto al componente de alto peso molecular que aumenta el punto de rocío está controlada de modo que la temperatura de aproximación del punto de rocío de la corriente de reciclado sea inferior a la temperatura de aproximación del punto de rocío cuando se opera con el componente de peso molecular superior que aumenta el punto de rocío solo.
13. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura de aproximación del punto de rocío es inferior a 20 °C.

Figura 1

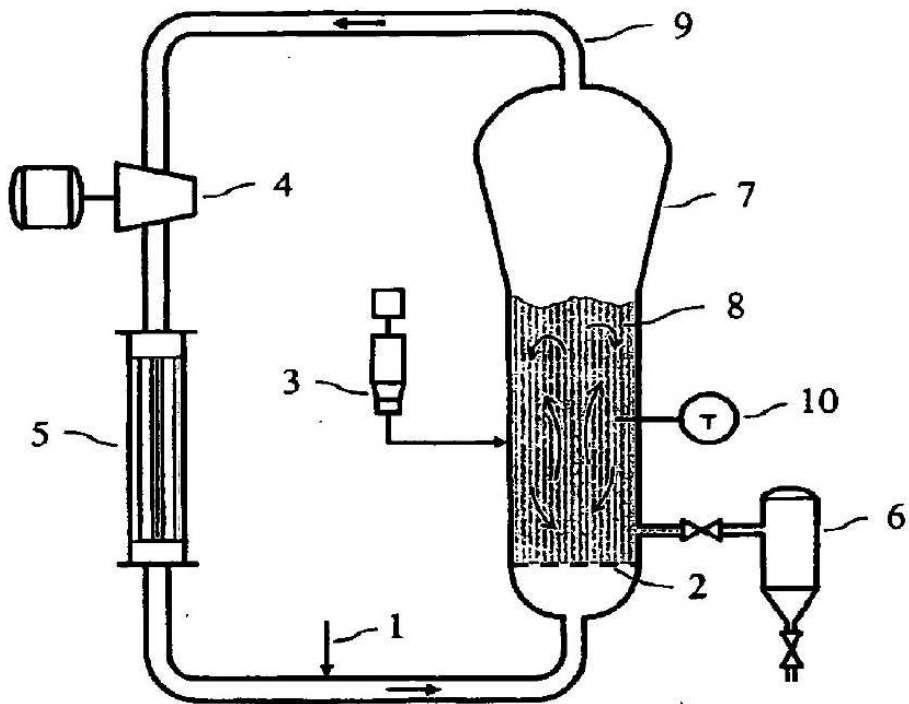


Figura 2

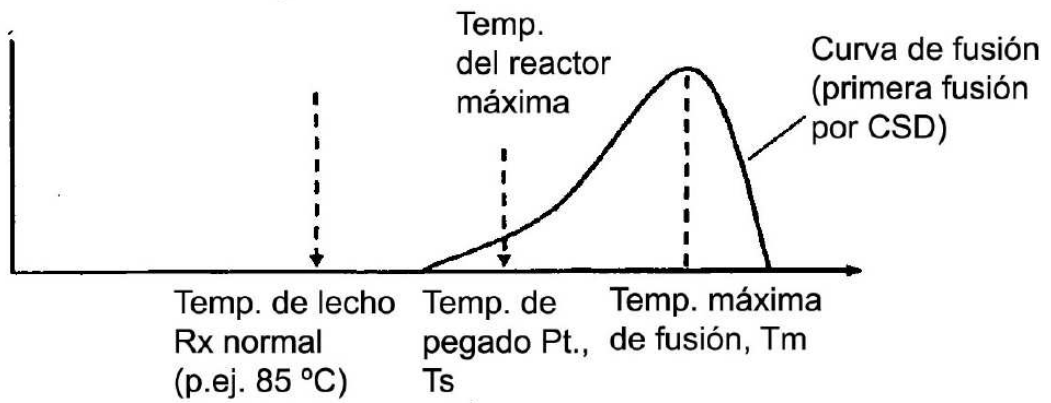


Figura 3

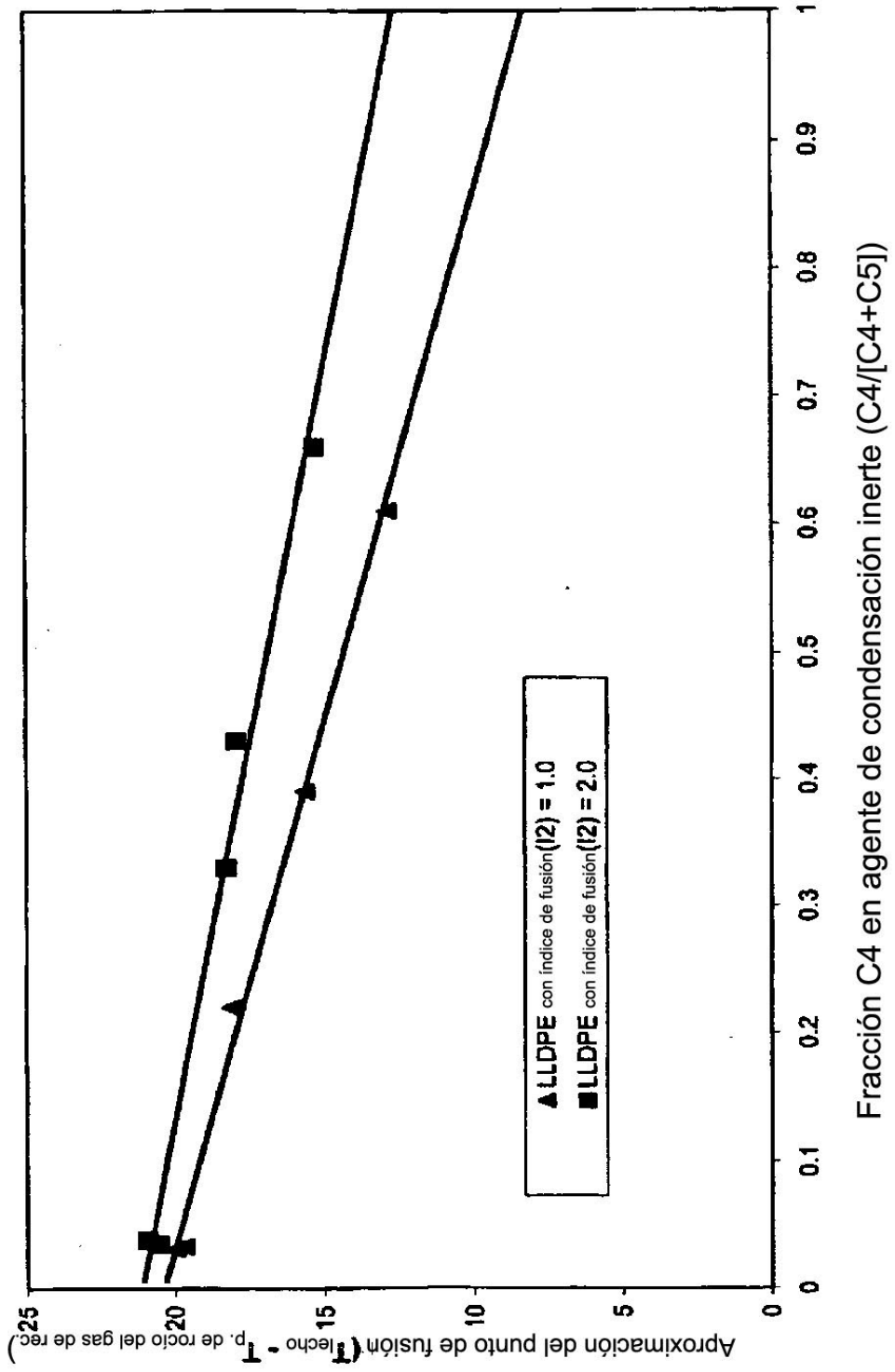


FIGURA 4

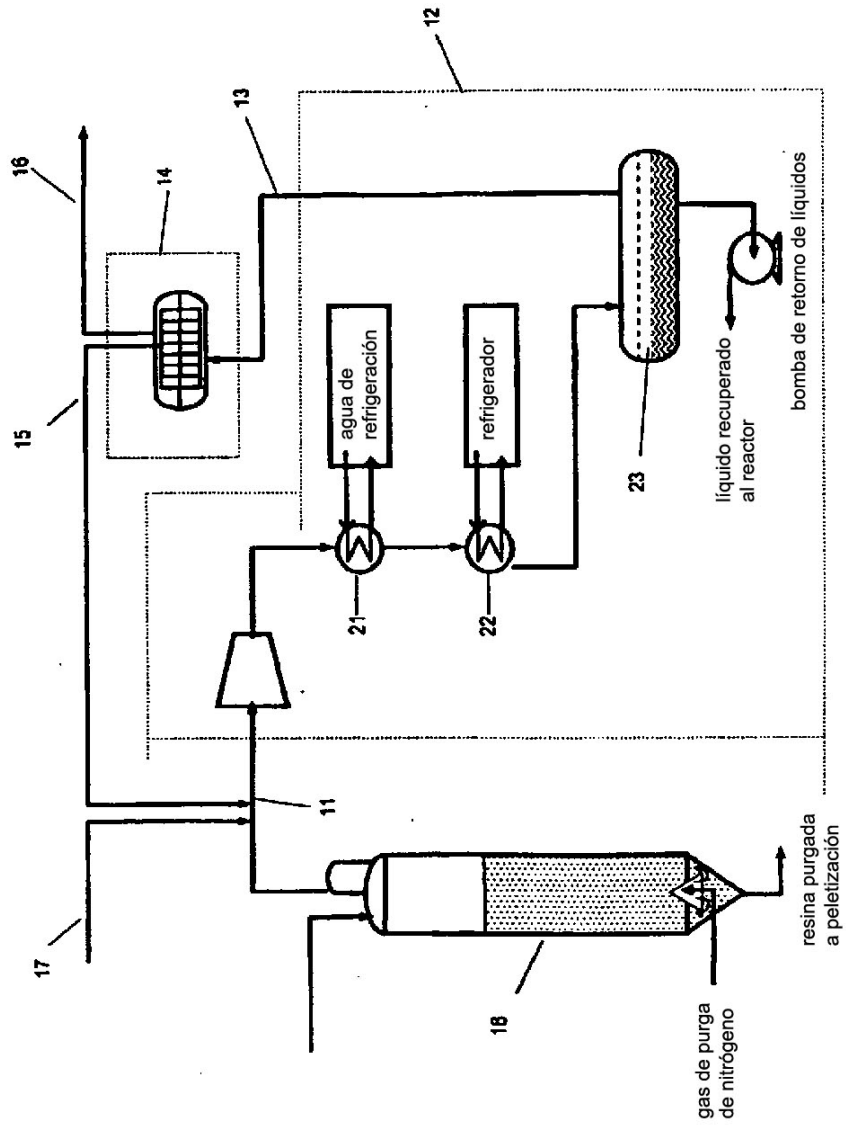


Figura 5

