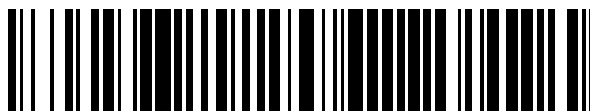


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 421 887**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 2/34 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 4/69 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2008** **E 08725901 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2013** **EP 2132238**

54 Título: **Sistemas y métodos para fabricación de poliolefinas**

30 Prioridad:

30.03.2007 US 920998 P

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

06.09.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

EISINGER, RONALD S. y
GOODE, MARK G.

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 421 887 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

Sistemas y métodos para fabricación de poliolefinas.

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a diversos métodos y sistemas para utilización de oxígeno en un sistema de reactor de polimerización de poliolefinas. En ciertas realizaciones, los métodos se llevan a cabo en conjunción con un sistema de reactor de polimerización tal como un sistema de reactor en fase gaseosa.

10 ANTECEDENTES

El proceso de fase gaseosa para producción de poliolefinas tales como polietileno, un alqueno gaseoso (v.g., etileno), hidrógeno, opcionalmente un comonomero y otras materias primas se convierten en producto poliolefínico. Generalmente, los reactores de fase gaseosa incluyen un reactor de lecho fluidizado, un compresor, y un refrigerante (cambiador de calor). La reacción se mantiene en un lecho fluidizado bifásico de polietileno granular y sustancias reaccionantes gaseosas por el gas de fluidización que se hace pasar a través de una placa distribuidora situada cerca del fondo de la vasija del reactor. La vasija del reactor está construida normalmente de acero al carbono y tarada para operación a presiones de hasta aproximadamente 31 bares (o aproximadamente 3,1 MPa). El catalizador se inyecta en el lecho fluidizado. El calor de reacción se transfiere a la corriente de gas circulante. Esta corriente de gas se comprime y se enfría en la línea de reciclo externa y se reintroduce luego en el fondo del reactor, donde aquélla entra por una placa distribuidora. Se añaden corrientes de alimentación de reposición para mantener las concentraciones deseadas de las sustancias reaccionantes a fin de proporcionar un proceso de polimerización continuo.

La operación de la mayoría de los sistemas de reactor depende críticamente de una mezcladura satisfactoria para condiciones uniformes del reactor, eliminación del calor, y rendimiento eficaz del catalizador. El proceso tiene que ser controlable, y capaz de una tasa de producción alta. En general, cuanto mayor es la temperatura de operación, tanto mayor es la capacidad para alcanzar una tasa de producción elevada. Sin embargo, a medida que la temperatura se aproxima a y sobrepasa el punto de fusión del producto poliolefínico, las partículas de poliolefina se vuelven adhesivas y se funden. El suceso inmediatamente siguiente es una interacción de fuerzas que da como resultado que las partículas se aglomeren con partículas adyacentes. El resultado neto es la formación de capas de polímero fusionadas a lo largo de la pared de la vasija y a lo largo de otras partes del sistema de reactor. Los ciclos progresivos en este proceso pueden dar finalmente como resultado el crecimiento de la hoja y su caída en el lecho fluido. Estas hojas interrumpen la fluidización, la circulación del gas y la retirada del producto del reactor, exigiendo una parada del reactor para su extracción.

Análogamente, la acumulación de resina en el refrigerante da como resultado una eficiencia de refrigeración progresivamente decreciente, lo que puede conducir finalmente a temperaturas de operación elevadas y a los problemas mencionados anteriormente. Por razones no totalmente conocidas, se ha encontrado que el uso de ciertos catalizadores crea acumulaciones de resina en el sistema, particularmente en el refrigerante.

La selección del catalizador afecta también notablemente al proceso global. Entre los catalizadores disponibles para la polimerización de poliolefinas se encuentran catalizadores que contienen cromo, tales como los sistemas de catalizador basados en óxido de cromo. Tales catalizadores han sido utilizados y son importantes, especialmente para la producción de polietileno de alta densidad. En particular, estos catalizadores son especialmente importantes, por ejemplo, en aplicaciones de moldeo por soplado, film, y tubos. (Véanse, v.g. las Patentes U.S. Núms. 4.739.015, 5.244.987, 5.385.991, 6.022.933, 6.429.269, 6.891.001, 6.936.666, y 6.989.344, y EP 0 927 724 B1. Véanse también las Patentes U.S. Núms. 5.410.002, 5.844.054, 6.180.729, 6.664.352, la Publicación de las Solicitudes de Patente U.S. Núms. 2005/0054790 y 2005/0267269, y las Solicitudes de Patente Chinas Núms. CN96111424.X y CN97106144.0.) Otras referencias de antecedentes incluyen WO 2006/107373 y WO 2001/49751.

De acuerdo con lo anterior, sería deseable proporcionar un proceso de polimerización mejorado que utilice catalizadores que contienen cromo y otros materiales tales como, por ejemplo, oxígeno y compuestos orgánicos de aluminio.

SUMARIO

La presente invención está dirigida en general a diversos métodos y sistemas para producción de poliolefinas tales como polietileno. En ciertas realizaciones, los métodos se llevan a cabo en conjunción con un sistema de reactor de polimerización tal como un sistema de reactor en fase gaseosa. La invención está dirigida también en general a diversos sistemas en los cuales puede producirse ensuciamiento.

La invención proporciona un método para producción de una poliolefina, comprendiendo el método: determinar una temperatura óptima de operación para producir una poliolefina en un sistema de reactor de lecho fluidizado; seleccionar un catalizador basado en óxido de cromo que ha sido reducido con etóxido de dietil-aluminio (DEAIE)

basado en propiedades deseadas de la poliolefina alcanzadas a la temperatura de operación; poner en contacto un monómero con el catalizador basado en óxido de cromo en el sistema de reactor de lecho fluidizado; enfriar una corriente de reciclo del sistema de reactor de lecho fluidizado a fin de mantener la temperatura óptima de operación; y alimentar oxígeno al sistema de reactor de lecho fluidizado para mantener en el sistema de reactor de lecho fluidizado una cantidad efectiva de oxígeno necesaria para minimizar el ensuciamiento en el sistema de reactor de lecho fluidizado, en donde el catalizador es un óxido de cromo sobre sílice deshidratada, en donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a una tasa equivalente que varía desde mayor que 0 a menor que 0,05 partes por millón de oxígeno con relación a la tasa volumétrica del monómero añadida al sistema de reactor de lecho fluidizado, y en donde la temperatura óptima de operación es tal que una temperatura máxima del sistema de reactor de lecho fluidizado es menos de 20°C inferior al punto de fusión de la poliolefina.

En un aspecto adicional, la invención proporciona un sistema de reactor de lecho fluidizado para producir una poliolefina, comprendiendo el sistema de reactor de lecho fluidizado: una vasija de reactor que contiene en ella un catalizador basado en óxido de cromo que ha sido reducido con etóxido de dietil-aluminio (DEAIE); una línea de alimentación de monómero para añadir un monómero al sistema de reactor; un medidor de flujo en la línea de alimentación de monómero; una línea de suministro de oxígeno para añadir oxígeno al sistema de reactor; y una unidad de proceso en comunicación con el medidor de flujo para controlar la tasa de alimentación del oxígeno basada en una señal proporcionada por el medidor de flujo, en donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a una tasa que va desde mayor que 0 hasta menos de 0,05 partes por millón de oxígeno con relación a la tasa volumétrica del monómero añadida al sistema de reactor de lecho fluidizado, en donde el catalizador es un óxido de cromo sobre sílice deshidratada, y en donde el sistema de reactor opera de tal manera que la temperatura máxima en el sistema de reactor de lecho fluidizado es menos de aproximadamente 20°C inferior al punto de fusión de la poliolefina.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es una representación esquemática de los métodos generales, sistemas y/o aparatos de ciertas realizaciones de la invención que ilustran la implementación en un sistema de reactor de polimerización de lecho fluidizado.

La Figura 2 es una representación esquemática de los métodos generales, sistemas y/o aparatos de ciertas realizaciones de la invención que ilustran la implementación en un sistema de reactor de polimerización en lecho fluidizado.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Antes de exponer y describir los presentes compuestos, componentes, composiciones, y/o métodos, debe quedar entendido que, a no ser que se indique otra cosa, esta invención no está limitada a compuestos, componentes, composiciones, sustancias reaccionantes, condiciones de reacción, ligandos y estructuras de metaloceno específicos, dado que los mismos pueden variar, a no ser que se especifique otra cosa. Debe entenderse también que la terminología utilizada en esta memoria tiene únicamente por objeto describir realizaciones particulares y no debe entenderse como limitante.

Sorprendentemente, se ha encontrado que la introducción continua de una pequeña cantidad de oxígeno reduce el ensuciamiento en los reactores de lecho fluidizado en fase gaseosa utilizados para polimerización de etileno con catalizadores basados en óxido de cromo reducidos con etóxido de dietil-aluminio (DEAIE). La cantidad de oxígeno necesaria es lo suficientemente pequeña para tener un efecto insignificante sobre las propiedades del producto y la productividad del catalizador. Este descubrimiento permite llevar a cabo la polimerización durante periodos más largos sin tener que parar la producción y abrir el reactor para su limpieza. Se cree que este descubrimiento prolonga más allá la producción de polietileno y/o la producción de poliolefinas en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa con catalizadores basados en óxido de cromo reducidos con DEAIE.

Si bien la presente invención es aplicable a la producción de poliolefinas en fase gaseosa, los conceptos y doctrinas generales de esta memoria pueden tener también aplicabilidad para muchos tipos de procesos, con inclusión, pero sin carácter limitante, de sistemas de reactor en fase gaseosa, fase gas/sólido, fase líquido/sólido, fase gas/líquido, y fase gas/líquido/sólido que incluyen sistemas de reactores de polimerización.

Para facilidad de comprensión del lector, así como para situar las diversas realizaciones de la invención en un contexto, gran parte de la descripción que sigue se presentará en términos de un sistema de reactor comercial de polietileno en fase gaseosa. Debe tenerse en cuenta que esto se hace únicamente a título de ejemplo no limitante.

Un método general de la invención puede describirse, por ejemplo, con referencia a la Figura 1, en la cual está presente un material a granel 10 en un sistema de reactor de polimerización en lecho fluidizado 100. Dicho material a granel puede ser un material gaseoso, líquido, y/o sólido. En un sistema de reactor, materiales a granel ilustrativos pueden incluir una o más de las materias primas de la reacción tales como materiales de alimentación, productos de reacción tales como partículas de polímero, sustancias adjuntas de reacción tales como catalizadores, subproductos

de reacción, y otros materiales. Así, el material a granel puede incluir materiales individuales sustancialmente puros así como combinaciones de materiales, estando presentes el o los materiales en una o más fases. Se selecciona una temperatura óptima de operación para producir una poliolefina en el sistema de reactor de lecho fluidizado. Se selecciona un catalizador basado en óxido de cromo que ha sido reducido con DEAIE basándose en una o más propiedades deseadas de la poliolefina alcanzadas a la temperatura de operación seleccionada. Los monómeros se ponen en contacto con el catalizador en el sistema de reactor de lecho fluidizado 100. Una corriente de reciclo en una línea de reciclo 122 del sistema de reactor de lecho fluidizado 100 se enfría a fin de mantener la temperatura óptima de operación. Se alimenta oxígeno al sistema de reactor de lecho fluidizado por la vía de una o más líneas de alimentación de oxígeno 40 para mantener en el sistema de reactor de lecho fluidizado aproximadamente una cantidad mínima eficaz de oxígeno que minimiza el ensuciamiento del sistema de reactor de lecho fluidizado 100. En una clase de realizaciones, puede considerarse que el ensuciamiento se minimiza si el sistema de reactor puede operar al menos aproximadamente 3 meses sin requerir apertura del sistema de reactor para limpieza. En realizaciones preferidas, el ensuciamiento se considera minimizado si el sistema de reactor puede operar 6 meses, 9 meses, 1 año, o 2 años sin requerir apertura del sistema de reactor para limpieza.

En otro enfoque general preferido del método general descrito, por ejemplo, con referencia a la Figura 1, un método para producción de polietileno incluye determinar una temperatura óptima de operación para producir polietileno en un sistema de reactor de lecho fluidizado 100, siendo la temperatura óptima de operación tal que la temperatura máxima en el sistema de reactor de lecho fluidizado 100 es 20°C inferior al punto de fusión del polietileno. Un catalizador se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado 100, siendo el catalizador un catalizador basado en óxido de cromo que ha sido reducido con DEAIE. Los monómeros se ponen en contacto con el catalizador en el sistema de reactor de lecho fluidizado 100. Una corriente de reciclo del sistema de reactor de lecho fluidizado se enfría a fin de mantener la temperatura óptima de operación. Se alimenta oxígeno al sistema de reactor de lecho fluidizado 100 a una tasa equivalente a o menor que 0,05 partes por millón de oxígeno con relación a la tasa volumétrica del monómero añadida al sistema de reactor de lecho fluidizado 100.

Detalles adicionales de los sistemas del reactor de polimerización de lecho fluidizado que incluyen materiales específicos utilizados en la fabricación se describen más adelante, y cada uno de los detalles descritos más adelante se considera específicamente en diversas combinaciones con estos y otros métodos generalmente preferidos descritos en esta memoria.

En otro método preferido general del método general, se alimenta un catalizador a un sistema de reactor de lecho fluidizado. Los monómeros se ponen en contacto con el catalizador en el sistema de reactor de lecho fluidizado para producir productos polímeros. Se alimenta oxígeno al sistema de reactor de lecho fluidizado a una tasa equivalente a o menor que 0,05 partes por millón de oxígeno con relación a la tasa volumétrica del monómero añadida al sistema de reactor de lecho fluidizado para los propósitos de minimizar el ensuciamiento del sistema de reactor de lecho fluidizado.

La presente invención incluye también dispositivos y sistemas eficaces para producir poliolefinas de acuerdo con los métodos arriba mencionados. En general, tales dispositivos son sistemas o aparatos que comprenden una o más líneas de alimentación de oxígeno en un sistema de reactor de polimerización de lecho fluidizado.

Un sistema general preferido de la invención incluye una vasija del reactor 110 (a la que se hace referencia también intercambiamente en esta memoria como vasija de reacción), y puede incluir una línea de reciclo 122. La vasija del reactor 110 tiene en ella un catalizador basado en óxido de cromo que ha sido reducido con etóxido de dietilaluminio (DEAIE). Una línea de alimentación de monómero 111 está acoplada al sistema de reactor para añadir un monómero al sistema de reactor. Un medidor de flujo 51 está presente en la línea de alimentación de monómero 111. Una línea de suministro de oxígeno 40 está acoplada, 156, al sistema para adición de oxígeno al sistema de reactor. Una unidad de proceso 50 está en comunicación con el medidor de flujo 51 para controlar la tasa de alimentación de oxígeno basada en una señal proporcionada por el medidor de flujo. En un aspecto, el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a una tasa equivalente a o menor que 0,1 partes por millón de oxígeno con relación a la tasa volumétrica del monómero añadida al sistema de reactor de lecho fluidizado.

ADICIÓN DE OXÍGENO A LOS SISTEMAS DE REACTOR DE POLIMERIZACIÓN

La cantidad de oxígeno necesaria para obtener los beneficios de la invención es una cantidad pequeña. Este descubrimiento permite que la polimerización se lleve a cabo durante periodos más largos sin tener que parar la producción y abrir el reactor para limpieza. Se cree que este descubrimiento prolonga la producción de etileno y/o la producción de poliolefinas en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa con catalizadores basados en óxido de cromo reducidos con DEAIE.

En cada uno de los métodos y/o realizaciones generalmente preferidos mencionados anteriormente, el oxígeno puede añadirse a fin de reducir el ensuciamiento por una diversidad de procesos, que incluyen, pero sin carácter limitante, sistemas de reactor en fase gaseosa, fase gas/sólido, fase líquido/sólido, fase gas/líquido, y fase gas/líquido/sólido que incluyen sistemas de reactor de polimerización.

Una o más líneas de alimentación de oxígeno (designadas en general colectivamente utilizando el número de referencia "40", con líneas de alimentación de oxígeno múltiples designadas más específicamente en las diversas figuras como líneas de alimentación con números 1, 2, 3 encerrados en círculos y en el texto asociado a esta memoria como 40-1, 40-2, 40-3), están acopladas al sistema de reactor 100. La cantidad de oxígeno añadida es preferiblemente una cantidad mínima eficaz de oxígeno necesaria para minimizar el ensuciamiento del sistema de reactor de lecho fluidizado.

Ensuciamiento

El ensuciamiento en un sistema de reactor tal como el representado en las Figuras 1 y 2 es problemático por varias razones. El ensuciamiento del cambiador de calor causa eficiencia de refrigeración reducida. El ensuciamiento de los sensores empleados para medir temperatura, presión y caudal, interfiere con las operaciones de los sensores. El ensuciamiento en la placa distribuidora afecta a la formación y el mantenimiento de lecho fluidizado.

El ensuciamiento es particularmente problemático en el cambiador de calor, que es fundamentalmente responsable del mantenimiento de la temperatura de operación. Si el cambiador de calor se ensucia, se vuelve menos eficiente, requiriendo a veces una ralentización de la velocidad de producción para reducir la generación de calor en la vasija del reactor. Si el ensuciamiento es severo, el cambiador de calor puede fallar en lo que respecta a enfriar adecuadamente los materiales que fluyen a su través, y puede permitir que las temperaturas en el sistema sobrepasen el punto de fusión del producto polímero. Si la temperatura sobrepasa el punto de fusión del producto polímero, al que se hace referencia como "resina", la resina se vuelve adhesiva y forma aglomerados, hojas, y ensuciamiento adicional. Los aglomerados afectan desfavorablemente al lecho fluidizado por interrupción del flujo. La formación de capa a lo largo de la pared de la vasija del reactor puede colapsarse y hacer que se hunda el lecho, requiriendo una parada costosa del sistema de reactor.

Se han observado ensuciamiento en los cambiadores de calor tubulares en la placa o "chapa para tubos" a la entrada del sistema de tubos, así como acumulaciones en los tubos en un sistema de reactor de lecho fluidizado que produce polietileno con un catalizador basado en óxido de cromo que ha sido reducido con DEAIE.

En una clase de realizaciones, se ha encontrado sorprendentemente que la introducción de una pequeña cantidad de oxígeno en un sistema de reactor de lecho fluidizado que produce polietileno reduce o elimina el ensuciamiento, particularmente en el cambiador de calor de un sistema de reactor de polietileno de lecho fluidizado como el representado en la Figura 1, y es capaz de hacerlo así sin afectar significativamente a las propiedades del producto o la productividad del catalizador. El oxígeno en un sistema de polimerización en lecho fluidizado tiende a funcionar como un "veneno" del catalizador que reduce las capacidades de producción y termina la polimerización, dando generalmente como resultado un menor peso molecular del producto polímero. Por tanto, la introducción de oxígeno se evita típicamente en los procesos de producción de poliolefinas en los que se desean altas capacidades de producción o un producto de mayor peso molecular.

Un enfoque tiene en cuenta este descubrimiento sorprendente y lo amplía para permitir la producción de poliolefinas con pesos moleculares mayores y distribuciones de peso molecular amplias por selección cuidadosa de las propiedades del catalizador y las condiciones operativas, como se indica con mayor detalle más adelante.

Sistemas de Reactor de Polimerización

En cada uno de los métodos y/o realizaciones generalmente preferidos mencionados anteriormente, un sistema de lecho fluidizado puede incluir un sistema de reactor de polimerización en lecho fluidizado. Como se ha indicado anteriormente con brevedad, las reacciones de polimerización en fase gaseosa pueden llevarse a cabo en reactores de polimerización en lecho fluidizado, y pueden formarse también en sistemas de reacción agitados o de tipo paletas (v.g., sistemas de lecho agitado) que incluyen sólidos en un ambiente gaseoso. Si bien la exposición que sigue caracterizará sistemas de lecho fluidizado, debe entenderse que los conceptos generales relativos a la adición de oxígeno para reducir o eliminar el ensuciamiento, que se consideran relevantes para los sistemas de lecho fluidizado, son adaptables asimismo a los sistemas de reacción de tipo agitado o de paletas. La presente invención no está limitada a ningún tipo específico de sistema de reacción en fase gaseosa.

En términos muy generales, un proceso de polimerización convencional en lecho fluidizado para producción de resinas y otros tipos de polímeros se conduce haciendo pasar continuamente una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros a través de un reactor de lecho fluidizado en condiciones de reacción y en presencia de catalizador a una velocidad suficiente para mantener el lecho de partículas sólidas en condición suspendida. Se emplea un ciclo continuo en el que la corriente cíclica de gas, que se conoce por otro nombre como corriente de reciclo o medio de fluidización, se calienta en el reactor por el calor de polimerización. La corriente gaseosa caliente, que contiene también monómero gaseoso sin reaccionar, se retira continuamente del reactor, se comprime, se enfría y se recicla al reactor. El producto se retira del reactor y se añade al sistema monómero de reposición, v.g., en la corriente de reciclo o la vasija del reactor, a fin de reemplazar el monómero polimerizado. Véanse, por ejemplo, las Patentes U.S. Núms. 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, 5.678.228, y 6.689.847. Un sistema de lecho fluidizado básico convencional se ilustra en la

Figura 1. La vasija del reactor 110 comprende una zona de reacción 112 y una zona de reducción de la velocidad 114. Si bien se muestra en la Figura 1 una configuración de reactor que comprende una región generalmente cilíndrica por debajo de una sección expandida, pueden utilizarse también configuraciones alternativas tales como una configuración de reactor que comprende un reactor total o parcialmente cónico. En tales configuraciones, el lecho fluidizado puede estar localizado dentro de una zona de reacción cónica pero por debajo de una región de área de sección transversal mayor, que sirve como la zona de reducción de la velocidad de la configuración del reactor más convencional que se muestra en la Figura 1.

En general, la ratio de altura a diámetro de la zona de reacción puede variar en el intervalo de 1:1 a 10:1. El área de la sección transversal de la zona de reducción de la velocidad 114 está comprendida típicamente dentro del intervalo que va desde 2 a 4 multiplicado por el área de la sección transversal de la zona de reacción 112.

La zona de reacción 112 incluye un lecho de partículas de polímero en crecimiento, partículas de polímero formadas y una cantidad menor de catalizador, fluidizado todo ello por el flujo continuo de componentes gaseosos polimerizables y modificables, que incluyen inertes, en la forma de alimentación de reposición y fluido de reciclo a través de la zona de reacción. Para mantener un lecho fluidizado viable, la velocidad superficial del gas a través del lecho debe sobrepasar el flujo mínimo requerido para la fluidización, que es típicamente de 0,2 a 0,5 pies/s (0,06 a 0,15 m/s) para poliolefinas. Preferiblemente, la velocidad superficial del gas es al menos 0,2 pies/s (0,06 m/s) por encima del flujo mínimo para la fluidización o 0,4 a 0,7 pies/s (0,12 a 0,21 m/s). Ordinariamente, la velocidad superficial del gas no excederá de 5,0 pies/s (1,52 m/s) y usualmente no es mayor que 2,5 pies/s (0,76 m/s).

En la puesta en marcha, el reactor se carga generalmente con un lecho de partículas de polímero particulado antes de iniciar el flujo de gas. Tales partículas ayudan a prevenir la formación de "zonas calientes" localizadas cuando se inicia la alimentación de catalizador. Las mismas pueden ser iguales que las del polímero a formar, o diferentes. Cuando son diferentes, aquéllas se retiran preferiblemente con las partículas del polímero deseado recién formadas como el producto principal. Finalmente, un lecho fluidizado constituido por partículas del polímero deseado sustituye al lecho de puesta en marcha.

La fluidización se consigue por una tasa elevada de reciclo fluido a y a través del lecho, típicamente del orden de aproximadamente 50 veces la tasa de alimentación o fluido de reposición. Esta elevada tasa de reciclo proporciona la velocidad superficial requerida del gas necesaria para mantener el lecho fluidizado. El lecho fluidizado tiene el aspecto general de una masa densa de partículas que se mueven individualmente tales como las creadas por la percolación de gas a través del lecho. La caída de presión a través del lecho es igual a o ligeramente mayor que el peso del lecho dividido por el área de la sección transversal.

Haciendo de nuevo referencia a la Figura 1, pueden alimentarse fluidos de reposición en los puntos 118 y 119 por la línea de reciclo 122. La composición de la corriente de reciclo se mide típicamente por un analizador de gases 121, y la composición y cantidad de la corriente de reposición se ajusta luego en consonancia para mantener una composición en estado esencialmente estacionario dentro de la zona de reacción. El analizador de gases 121 puede estar situado para recibir el gas procedente de un punto comprendido entre la zona de reducción de la velocidad 114 y el cambiador de calor 124, preferiblemente, entre el compresor 130 y el cambiador de calor 124.

Para asegurar una fluidización completa, la corriente del ciclo y, en caso deseado, al menos parte de la corriente de reposición pueden devolverse por la línea de reciclo 122 al reactor, por ejemplo a la entrada 126 por debajo del lecho. Preferiblemente, existe una placa de distribución de gas 128 aguas abajo del punto de retorno a fin de ayudar a la fluidización del lecho uniformemente y soportar las partículas sólidas antes de la puesta en marcha o cuando se para el sistema. La corriente que asciende a través y hacia fuera del lecho ayuda a eliminar el calor de reacción generado por la reacción de polimerización exotérmica.

La porción de la corriente gaseosa que fluye a través de lecho fluidizado que no reaccionó en el lecho se convierte en la corriente de reciclo que abandona la zona de reacción 112 y pasa a la zona de reducción de la velocidad 114 por encima del lecho donde una proporción mayor de las partículas arrastradas caen de nuevo al lecho reduciéndose con ello el arrastre de partículas sólidas.

La corriente de reciclo se comprime luego en el compresor 130 y se hace pasar a través del cambiador de calor 124 donde el calor de reacción se elimina de la corriente de reciclo antes de devolver la misma al lecho. Obsérvese que el cambiador de calor 124 puede estar situado también antes del compresor 130. Un cambiador de calor ilustrativo 124 es un cambiador de calor tubular, desplazándose el gas de reciclo a través de los tubos.

La corriente de reciclo que sale de la zona de intercambio de calor se devuelve luego al reactor en su base 126 y de ahí al lecho fluidizado a través de la placa distribuidora de gas 128. Preferiblemente está instalado un deflector del flujo de fluido 132 a la entrada al reactor a fin de prevenir que las partículas de polímero contenidas se sedimenten y se aglomeren en una masa sólida y para mantener arrastradas o volver a arrastrar cualesquiera partículas o líquido que puedan sedimentarse o llegar a segregarse.

En esta realización, el producto polímero se descarga de la línea 144. Aunque no se representa, es deseable separar cualquier fluido del producto y devolver el fluido a la vasija del reactor 110.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el catalizador de polimerización entra en el reactor en forma sólida o líquida en un punto 142 a través de la línea 148. Si el catalizador requiere el uso de uno o más co-catalizadores, como sucede a menudo, el uno más cocatalizadores puede(n) introducirse por separado en la zona de reacción donde aquél o aquéllos reaccionarán con el catalizador para formar el producto de reacción catalíticamente activo. Sin embargo, el catalizador y el o los cocatalizadores pueden mezclarse antes de su introducción en la zona de reacción.

El reactor representado en la Figura 1 es particularmente útil para la producción de poliolefinas tales como polietileno o polipropileno. Las condiciones de proceso, las materias primas y los catalizadores, para producir diversas poliolefinas y otros productos de reacción se encuentran en las referencias que se incorporan en esta memoria. Condiciones de proceso ilustrativas para reacciones de polimerización en general se enumeran más adelante a fin de proporcionar orientación general.

La presión del reactor en un proceso de fase gaseosa puede variar desde 100 psig (690 kPa) a 600 psig (4138 kPa), preferiblemente dentro del intervalo de 200 psig (1379 kPa) a 400 psig (2759 kPa), más preferiblemente dentro del intervalo que va desde 250 psig (1724 kPa) a 350 psig (2414 kPa).

La temperatura del reactor en un proceso de fase gaseosa puede variar desde 30°C a 125°C. La temperatura máxima en el sistema de reactor es menos de 20°C, y aún más preferiblemente menos de 15°C inferior al punto de fusión de la poliolefina que se produce. El proceso puede funcionar a temperaturas mayores aún, v.g., menos de 10°C o 5°C por debajo del punto de fusión de la poliolefina que se produce. El polietileno, por ejemplo, tiene un punto de fusión en el intervalo de aproximadamente 120°C a 136°C. En un sistema tal como el representado en la Figura 1, el punto de temperatura máxima se encuentra típicamente a la salida del compresor 130.

Otros procesos de fase gaseosa contemplados incluyen series de procesos de polimerización en etapas múltiples. Asimismo los procesos en fase gaseosa contemplados por la invención incluyen los descritos en las Patentes U.S. Núms. 5.627.242, 5.665.818 y 5.677.375, y en los documentos EP-A-0 794 200, EP-B-1-0 649 992, EP-A-0 802 202, y EP-B-634.421.

En cualquiera de las realizaciones descritas en esta memoria, el proceso de fase gaseosa puede hacerse funcionar en modo condensante, en el que un fluido condensable inerte se introduce en el proceso a fin de aumentar la capacidad de refrigeración del sistema de reactor. A estos fluidos inertes condensables se hace referencia como agentes de condensación inducida o ICA's. Para detalles adicionales de procesos en modo condensante véanse las Patentes U.S. Núms. 5.342.749 y 5.436.304.

En ciertas realizaciones de la invención, se contempla que pueden emplearse reactores comerciales capaces de producir más de 500 lb de polímero por hora (227 kg/h) a 300.000 libras/hora (90.000 kg/h) o más de polímero, preferiblemente más de 1000 lb/h (455 kg/h), más preferiblemente más de 10.000 lb/h (4.540 kg/h), aún más preferiblemente más de 25.000 lb/h (11.300 kg/h), todavía más preferiblemente más de 35.000 lb/h (15.900 kg/h), todavía más preferiblemente más de 50.000 lb/h (22.700 kg/h), y muy preferiblemente más de 65.000 lb/h (29.000 kg/h) hasta más de 100.000 lb/h (45.500 kg/h).

Otro sistema ilustrativo de reactor de polimerización en lecho fluidizado se muestra en la Figura 2. Como se muestra, el sistema 200 es un sistema de recirculación que incluye un elevador rápido 202, un tubo bajante 204, y una bomba de recirculación 206. El o los monómeros y el catalizador se añaden a la línea de reciclo 208 por la vía de la alimentación 210. En este tipo de sistema, el producto de polimerización se forma fundamentalmente en el elevador rápido 202, pero continúa formándose a lo largo del sistema. Las partículas de polímero formadas en el elevador rápido 202 pasan a través de la línea 212 a una abertura de entrada superior 214 del tubo bajante 204. Las partículas de polímero se acumulan en el tubo bajante, donde aquéllas descienden en un lecho denso que se mueve lentamente. En una clase de realizaciones, el lecho formado en el tubo bajante puede considerarse como un lecho fluidizado. El producto polímero particulado se descarga por la línea 216. Aunque no se representa, es deseable separar del producto cualquier fluido y devolver el fluido al sistema de reactor 200.

Otros Sistemas de Polimerización

A las masas de partículas que se mueven más lentamente, si bien se consideran "fluidizadas" para los propósitos de la invención, se hace referencia también en la técnica como "lechos móviles". Los lechos móviles incluyen partículas en equipos tales como tolvas de flujo másico, tubos bajantes, etc. en donde los sólidos se mueven lentamente a lo largo de una vasija.

Los sistemas de lecho agitado, si bien se consideran "fluidizados" para los propósitos de la invención, incluyen lechos Oremovidos o agitados de otro modo por un miembro tal como una paleta o pistón que gira o se mueve a través del lecho (v.g., reactor de lecho agitado, mezclador). Otros tipos de sistemas de lecho agitado pueden estar formados por un tambor rotativo (v.g., con o sin placas de desviación internas para aumentar la mezcladura), una

vasija que se mueve de manera oscilante, donde la agitación incluye vibraciones ultrasónicas aplicadas a las partículas o su recipiente.

En general, por ejemplo, los sistemas de reactor y los métodos descritos en esta memoria pueden utilizarse en conexión con líquidos y/o gases que tienen una amplia gama de propiedades de fluido, tales como una amplia gama de viscosidades, densidades y/o constantes dieléctricas (considerándose cada una de tales propiedades de modo independiente o colectivamente en cuanto a dos o más de las mismas). Por ejemplo, los fluidos líquidos pueden tener generalmente viscosidades comprendidas entre 0,1 cP y 100.000 cP, y/o pueden tener densidades que van desde 0,1 g/cm³ a 20 g/cm³, y/o pueden tener una constante dieléctrica comprendida entre 1 y 100. En muchas realizaciones de la invención, el material a granel es un fluido gaseoso. Los fluidos gaseosos pueden tener generalmente, por ejemplo, viscosidades que van desde 0,001 a 0,1 cP, y/o pueden tener densidades que van desde 0,0005 a 0,1 g/cm³ y/o pueden tener una constante dieléctrica que va desde 1 a 1,1.

El material a granel puede incluir elementos gaseosos relativamente puros (v.g., nitrógeno gaseoso, etileno gaseoso). Otros componentes pueden incluir compuestos líquidos, sólidos o gaseosos relativamente puros (v.g., catalizador líquido o sólido, monómero gaseoso, aire). Los diversos sistemas de la invención pueden incluir también mixturas monofásicas o multifásicas de gases, sólidos y/o líquidos, que incluyen por ejemplo: mixturas bifásicas de sólidos y gases (v.g., sistemas de lecho fluidizado), mixturas de gases con un solo tipo de partícula, mixturas de gases con diferentes tipos de partículas (v.g., partículas de polímero y catalizador); y/o mixturas trifásicas de gases, líquidos y sólidos (v.g., lecho fluidizado con adición de catalizador líquido). Ejemplos particulares de fluidos preferidos se describen en esta memoria, incluyéndose en la exposición que sigue con relación a las aplicaciones preferidas de los métodos y dispositivos de la invención.

Como se ha indicado arriba, el oxígeno en un sistema de polimerización en lecho fluidizado tiende a funcionar como un "veneno" del catalizador que termina la polimerización y ralentiza la velocidad de producción de polímero.

En realizaciones generalmente preferidas de la presente invención, la cantidad de oxígeno alimentada al sistema de reactor debería mantener en el sistema de reactor de lecho fluidizado aproximadamente una cantidad mínima eficaz de oxígeno necesaria para minimizar el ensuciamiento del sistema de reactor de lecho fluidizado, exhibiendo al mismo tiempo un efecto insignificante sobre las propiedades del producto o la productividad del catalizador.

En realizaciones preferidas de la presente invención, la tasa de alimentación del oxígeno se ajusta a aproximadamente una ratio predeterminada de una tasa de alimentación de un monómero. La tasa de alimentación del oxígeno puede ser fija, o puede variar con la tasa de alimentación del monómero a fin de mantener la ratio predeterminada de tasa de alimentación de oxígeno a tasa de alimentación del monómero.

Típicamente, el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a una tasa equivalente a o menor que 0,05 partes por millón en volumen (ppmv) de oxígeno (O₂) con relación a la tasa volumétrica del monómero añadida al sistema de reactor de lecho fluidizado, tal como 75, 0,05, 0,04, 0,03, 0,02, 0,01, 0,005 ppmv. Preferiblemente, el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado en una proporción aproximada de o menor que aproximadamente 0,05 ppmv, y de modo más preferible una proporción aproximada de o menor que aproximadamente 0,025 ppmv.

En una clase de realizaciones, la cantidad de oxígeno necesaria es lo bastante pequeña para tener un efecto insignificante sobre las propiedades del producto y la productividad del catalizador. En una realización, la concentración de oxígeno es equivalente a aproximadamente o menor que 0,05 ppmv de oxígeno con relación a la tasa volumétrica del monómero añadida al sistema de reactor de lecho fluidizado, preferiblemente menor que 0,03 ppmv de oxígeno. En una realización ilustrativa, el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a una tasa de 0,005 a 0,03 ppmv de oxígeno con relación a la tasa volumétrica del monómero añadida al sistema de reactor de lecho fluidizado.

La cantidad seleccionada de oxígeno puede depender en cierto grado del catalizador seleccionado y la temperatura de operación. En un enfoque, se utiliza un catalizador basado en óxido de cromo reducido con DEAIE a fin de proporcionar un producto deseado. La cantidad de oxígeno añadida al sistema de reactor para reducir o prevenir el ensuciamiento en esta realización puede considerarse función del tipo de catalizador en ciertas realizaciones.

Sistemas de Catalizador

Catalizadores y sistemas de catalizador útiles que pueden utilizarse en diversos aspectos de la invención incluyen catalizadores que contienen cromo y basados en óxido de cromo como se expone en esta memoria.

No obstante, se desea que cualquier sistema catalítico utilizado se comporte satisfactoriamente durante la operación con rendimiento espacio-temporal alto (es decir, operación que maximice la tasa de polímero producida por unidad de volumen del reactor). Por ejemplo, los catalizadores basados en óxido de cromo poseen generalmente productividad y actividad adecuadas como se expone con mayor detalle en esta memoria.

En particular, pueden obtenerse polímeros de etileno que tienen distribuciones amplias de pesos moleculares por el uso de un catalizador basado en óxido de cromo obtenido por calcinación de un compuesto de cromo realizada sobre un portador de óxido inorgánico en una atmósfera no reductora para activar la misma de tal modo que al menos una porción de los átomos de cromo transportados se convierte en átomos de cromo hexavalente (Cr^{+6}). El compuesto de cromo se dispone sobre sílice, se fluidiza, y se calienta en presencia de oxígeno desde 400°C a 860°C, convirtiéndose el cromo en el estado de oxidación +6. Los catalizadores de óxido de cromo poseen productividad y actividad adecuadas.

El cromato de bis-trifenil-sililo sobre sílice (catalizadores SC) es un tipo de catalizador de Cr soportado por óxido inorgánico. Los catalizadores de tipo SC se reducen con DEAIE, durante un paso de preparación del catalizador antes de la adición al reactor. Tales catalizadores producen polietileno con una distribución de pesos moleculares amplia deseable. Los catalizadores de óxido de cromo sobre sílice reducidos con compuestos de tipo alquil-aluminio tales como DEAIE representan un camino para sistemas catalíticos mejorados para polietileno que tienen las características de los producidos típicamente utilizando catalizadores de cromato de sililo sobre sílice.

Un catalizador basado en óxido de cromo reducido con un agente reductor de este tipo tendrá ciertas propiedades basadas, entre otras cosas, en la ratio molar de agente reductor a cromo.

Información acerca de estos y otros tipos de catalizadores, así como características de los productos polímeros formados pueden encontrarse en la Patente U.S. No. 6.989.344.

En una realización, un catalizador basado en óxido de cromo utilizado para aplicaciones de polietileno de alta densidad incluye un óxido de cromo dispuesto sobre sílice deshidratada y reducido subsiguientemente con DEAIE a fin de proporcionar polietileno con una distribución de pesos moleculares más amplia.

En general, en los casos en que se utiliza catalizador de óxido de cromo reducido con DEAIE para producir polietileno, cuanto mayor es la ratio molar DEAIE/Cr, tanto menor es el peso molecular. La temperatura inferior ensancha la distribución de pesos moleculares del polímero. La temperatura inferior del reactor puede limitar también la tasa de producción de un reactor debido a limitaciones de refrigeración del reactor. Cuanto mayor es la ratio DEAIE/Cr, tanto menor es la productividad del sistema de reactor. Así pues, la ratio DEAIE/Cr del catalizador en conjunción con la temperatura de operación determinan en gran medida las características del producto y las capacidades de producción.

La ratio molar de agente reductor a cromo puede seleccionarse a fin de minimizar la cantidad de oxígeno necesaria para reducir adecuadamente el ensuciamiento en el sistema de reactor, proporcionando al mismo tiempo el peso molecular deseado del producto y su distribución, así como una alta capacidad de producción a una temperatura óptima de operación.

En un enfoque, se selecciona un catalizador basado en óxido de cromo que ha sido reducido con DEAIE basándose en una propiedad deseada del polímero y la temperatura de operación del sistema de reactor o porción del mismo.

En otro enfoque, se selecciona un catalizador basado en óxido de cromo que ha sido reducido con DEAIE basándose en un polímero deseado de la poliolefina, la temperatura de operación del sistema de reactor o porción del mismo, y una tasa de alimentación deseada de oxígeno.

En una clase de realizaciones, los catalizadores preferidos pueden tener una ratio molar DEAIE/Cr de 0,1 a 10, o alternativamente de 1 a 8. En una realización, una gama de formulaciones de catalizador tiene una ratio molar DEAIE/Cr de 2 a 6. En otra realización, una ratio molar de DEAIE/Cr es menor que 2. En otra realización adicional, la ratio molar de DEAIE/Cr es menor que 1.

Condiciones Operativas

Las condiciones operativas del reactor y otros sistemas no son estrictamente críticas para la invención en algunas realizaciones. Si bien se han proporcionado condiciones operativas generales para algunas realizaciones, las condiciones de proceso pueden variar ampliamente con inclusión de variaciones de temperatura, presión, y caudal de fluido.

Por ejemplo, las temperaturas de operación más altas permiten generalmente una tasa de producción máxima mayor. Por esta razón, en una clase de realizaciones, la invención utiliza una temperatura de operación alta a fin de obtener una capacidad de producción elevada. Puede seleccionarse Un catalizador que produzca un producto deseado a la temperatura óptima seleccionada. La cantidad de oxígeno se selecciona como se indica en esta memoria.

Como se ha mencionado arriba, las realizaciones preferidas operan a una temperatura óptima para maximizar la tasa de producción. La temperatura óptima de operación, por supuesto, es un término relativo, dado que la temperatura en diversos puntos del sistema de reactor será diferente. Por tanto, la temperatura óptima de operación

puede estar basada en una temperatura en el lecho fluidizado, en una corriente de reciclo (antes o después del cambiador de calor). La temperatura óptima de operación puede estar basada también en un valor medio de temperaturas preferidas en diversos puntos del sistema.

- 5 Las consideraciones cuando se selecciona la temperatura óptima incluyen funcionalidad del catalizador a una temperatura dada, el punto de fusión del producto polímero.

En realizaciones generalmente preferidas, la temperatura óptima caerá dentro de los intervalos arriba indicados.

- 10 Con referencia adicional a las Figuras 1 y 2 en una realización, están presentes una o más líneas de alimentación de oxígeno 40 que permiten la inyección de oxígeno en el sistema de reactor 100.

En general, como se ha indicado arriba, el sistema particular de alimentación de oxígeno de los métodos y sistemas y aparatos de la presente invención no está limitado. Generalmente, las líneas de alimentación de oxígeno 40 están acopladas a una línea de alimentación maestra 152 que está acoplada a su vez a una fuente de oxígeno (no representada).

- 15 La fuente de oxígeno puede ser un tanque 160 que contiene oxígeno puro o sustancialmente puro. Más típicamente, el oxígeno está diluido en un gas inerte tal como Ar, N₂. Generalmente, cuanto más diluido es el oxígeno tanto mayor será el control que el sistema o el operador ejercerá sobre la cantidad de oxígeno añadida al sistema.

La cantidad de oxígeno añadida puede ser controlada por la unidad de proceso 50 en cooperación con válvulas de control de flujo 154 en comunicación con la unidad de proceso 50, como se expone con mayor detalle más adelante.

- 25 Con referencia adicional a las Figuras 1 y 2 en una realización, las líneas de alimentación de oxígeno 40 pueden estar situadas en muchas posiciones diferentes a lo largo de o en el sistema que contiene el material a granel.

En ciertas realizaciones, es ventajoso insertar una línea de alimentación de oxígeno 40 en el sistema inmediatamente antes del punto en el que se desea reducir el ensuciamiento.

- 30 En el sistema de reactor de polimerización en lecho fluidizado 100 de la Figura 1, por ejemplo, algunas líneas de alimentación de oxígeno, v.g., 40-1, 40-2, 40-3, 40-4, 40-5, 40-6, 40-7 inyectan oxígeno en la vasija del reactor 110. Otras líneas de alimentación de oxígeno, v.g., 40-8, 40-9, 40-10, 40-11 pueden estar situadas prácticamente en cualquier posición a lo largo del sistema de recirculación.

- 35 En realizaciones particularmente preferidas, una línea de alimentación de oxígeno 40 está localizada entre la vasija de reacción 110 y el cambiador de calor 124 aguas arriba de la vasija de reacción 110. Se cree que este posicionamiento proporciona una reducción direccionada del ensuciamiento de la placa de distribución 128 en algunas realizaciones.

- 40 En otras realizaciones particularmente preferidas, está localizada una línea de alimentación de oxígeno 40 entre la vasija de reacción 110 y el cambiador de calor 124, o entre el compresor 130 y el cambiador de calor 124. Se cree que este posicionamiento proporciona una reducción direccionada del ensuciamiento en el cambiador de calor 124, lo cual es particularmente importante en los casos en que se utilizan temperaturas de operación elevadas, y teniendo en cuenta que el gas de reciclo sale del compresor 130 a una temperatura más alta que la que tiene el mismo cuando entra en el compresor 130 en algunas realizaciones.

La línea de alimentación de oxígeno puede estar conectada también directamente a la línea de alimentación de monómero al sistema de reacción.

- 50 Como se ha mencionado arriba, si bien la válvula de control de flujo 154 se ha descrito anteriormente y se describe más adelante en términos de su acoplamiento a una unidad de proceso externa 50, la circuitería puede estar implementada también con la válvula de control de flujo 154 en una sola unidad autónoma. Como ejemplo, la válvula de control de flujo 154 puede comprender un medidor de caudal, un circuito de procesamiento de señales, y/o un circuito de recuperación de datos.

Como se ha indicado arriba, la tasa de introducción de oxígeno en el sistema de reactor puede expresarse con relación a la tasa de flujo del o de los monómeros (v.g., etileno). De acuerdo con ello, en un enfoque, durante operaciones en estado estacionario, la unidad de proceso recibe una señal del medidor de flujo 51 en la línea de alimentación de etileno 111, que calcula la cantidad apropiada de oxígeno a añadir al sistema, y ajusta una o más de las válvulas de control de flujo 154 de acuerdo con ello.

- 60 En otra realización, la unidad de proceso 50 puede ajustar el caudal de oxígeno en el sistema basado en la señal suministrada de un medidor de flujo u otro dispositivo indicativa de ensuciamiento. Por ejemplo, a medida que se produce ensuciamiento en un cambiador de calor tubular, la caída de presión a su través aumenta y/o el coeficiente de transmisión de calor disminuye.

Productos Polímeros

Poliolefinas que pueden producirse de acuerdo con la invención incluyen, pero sin carácter limitante, las fabricadas a partir de monómeros olefínicos tales como etileno y otro u otros monómeros de alfa-olefinas lineales o ramificadas, que contienen de 3 a 20 átomos de carbono. Pueden fabricarse homopolímeros o interpolímeros de etileno y otros monómeros de alfa-olefinas, con densidades comprendidas entre 0,860 y 0,970 g/cc. Monómeros de alfa-olefinas superiores adecuados incluyen, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, y 1-octeno. Los polímeros olefínicos de acuerdo con la invención pueden estar basados también en o contener dienos conjugados o no conjugados, tales como dienos de hidrocarburos lineales, ramificados, o cíclicos que tienen de 4 a 20, preferiblemente 4 a 12 átomos de carbono. Dienos preferidos incluyen 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 5-vinil-2-norborneno, 1,7-octadieno, vinil-ciclohexeno, dicitopentadieno, butadieno, isopreno y etilideno-norborneno. Compuestos aromáticos que tienen insaturación vinílica tales como estireno y estirenos sustituidos, y monómeros vinílicos polares tales como acrilonitrilo, ésteres de ácido maleico, acetato de vinilo, ésteres acrilato, ésteres metacrilato y vinil-trialquil-silanos pueden polimerizarse asimismo de acuerdo con la invención. Poliolefinas específicas que pueden fabricarse de acuerdo con la invención incluyen, por ejemplo, polietileno de alta densidad, polietileno de densidad media (con inclusión de copolímeros etileno-buteno y copolímeros etileno-hexeno), polietileno homopolímero, polipropileno, caucho etileno/propileno (EPR), terpolímeros etileno/propileno/dieno (EPDM), polibutadieno y poliisopreno.

Debe tenerse en cuenta que diversos pasos dados en la metodología presentada en esta memoria pueden llevarse a cabo en cualquier combinación en cada una de las diversas combinaciones y permutaciones de la presente invención.

EJEMPLOS

Debe entenderse que, si bien la invención se ha descrito en conjunción con las realizaciones específicas de la misma, la descripción que antecede tiene por objeto ilustrar y no limitar el alcance de la invención. Otros aspectos, ventajas y modificaciones serán evidentes para los expertos en la técnica a la que se refiere la invención.

Por tanto, los ejemplos que siguen se exponen a fin de proporcionar a los expertos en la técnica una exposición y descripción completa del modo de fabricar y utilizar los compuestos de la invención, y no deben entenderse como limitantes del alcance de lo que los inventores consideran como su invención.

Los ejemplos 1 y 2 proporcionan métodos ilustrativos para preparación de catalizadores basados en óxido de cromo reducido químicamente. En los Ejemplos comparativos 3 y 4, el ensuciamiento del refrigerante y la placa de distribución se caracteriza en las condiciones de polimerización porque no se alimenta cantidad alguna de oxígeno al sistema de reactor. Los Ejemplos 5 y 6 ilustran el efecto sobre el ensuciamiento cuando se alimenta oxígeno al sistema de reactor.

Ejemplo 1 – Preparación de catalizador basado en óxido de cromo reducido con DEAIE.

En un método ilustrativo para reducción química de un catalizador basado en óxido de cromo, presentado únicamente a modo de ejemplo, 3 gramos de soporte de sílice 957HS que contenía 0,5% en peso de Cr, de la sección Grace Davison de W.R. Grace and Co., se activaron con aire a 600°C. El catalizador activado se puso en un matraz de 50 ml con una varilla de agitación en atmósfera inerte. Se añadieron 35 ml de hexano desgasificado seco y la mixtura se calentó a 50°C. Se añadió luego el agente reductor DEAIE por medio de una jeringuilla (todos los reactivos se encuentran al 20-25% en hexano) a la ratio agente reductor/cromo deseada. Después de 30 minutos, se inició el secado. El secado puede realizarse a alto vacío o con una purga de nitrógeno. El catalizador se almacenó bajo nitrógeno hasta su utilización. La información acerca de los catalizadores producidos por este método se encuentra en la Patente U.S. No. 6.989.344.

Ejemplo 2 – Preparación de un catalizador basado en óxido de cromo reducido con DEAIE.

En otro método ilustrativo para reducción química de un catalizador basado en óxido de cromo, presentado únicamente a modo de ejemplo, se activaron 3 gramos de soporte de sílice C35100 que contenía 0,5% en peso de Cr, de PQ Corporation, con aire a 600°C. El catalizador activado se puso en un matraz de 50 ml con una varilla de agitación en atmósfera inerte. Se añadieron 35 ml de hexano desgasificado seco y la mixtura se calentó a 50°C. Se añadió luego el agente reductor DEAIE por medio de una jeringuilla (todos los agentes reductores se encuentran al 20-25% en hexano) a la ratio agente reductor/cromo deseada. Después de 30 minutos, se inició el secado. El secado puede realizarse bajo alto vacío o con una purga de nitrógeno. El catalizador se almacenó bajo nitrógeno hasta su utilización. La información acerca de los catalizadores producidos por este método se encuentra en la Patente U.S. No. 6.989.344.

Ejemplo Comparativo 3 – Sin alimentación de oxígeno

Se fabricaron productos de polietileno en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa con catalizadores de óxido de cromo reducidos con DEAIE. Un ejemplo de la preparación del catalizador se presenta en el Ejemplo 1. El lecho fluidizado operaba a una velocidad superficial del gas (SGV) de 1,75 pies/s (0,53 m/s). Para los diferentes productos fabricados, la temperatura del reactor estaba comprendida entre 93° y 103°C. La presión del reactor era 360 psig (2482 kPa). Se mantuvo una presión parcial de etileno de 200 psi (1379 kPa). La ratio molar de hidrógeno a etileno en el gas de reciclo se mantenía a 0,05. La ratio molar de 1-hexeno a etileno en el gas de reciclo se varió a fin de fabricar productos con densidades de resina que iban desde 0,940 a 0,952 g/cm³.

Se fabricaron productos con Índice de Fluidez (I_{21}/I_2) (ASTM D-1238) comprendido entre 5 y 22 dg/min. Con objeto de conseguir el Índice de Fluidez deseado, se seleccionaron catalizadores con una ratio molar apropiada de DEAIE/Cr. Las ratios DEAIE/Cr utilizadas variaban de 2 a 5. No se añadió cantidad alguna de oxígeno al reactor.

El ensuciamiento en el sistema de reactor se monitorizó por medida de las caídas de presión a través del refrigerante y a través de la placa de distribución de gas. Un aumento en la caída de presión durante un periodo en el cual la SGV era constante indica un aumento en el ensuciamiento.

Un día después del comienzo de la operación con el catalizador de óxido de cromo reducido con DEAIE, se observó ensuciamiento de la placa de distribución. Después de un periodo de 9 días en el cual la SGV era constante o disminuía lentamente, la caída de presión a través de la placa de distribución aumentó a una tasa media de 0,33 psi/día (2,28 kPa/día). Durante este mismo periodo, la caída de presión a través del refrigerante aumentaba a una velocidad más lenta, 0,15 psi/día (1,03 kPa/día).

Ejemplo Comparativo 4 – Sin alimentación de oxígeno

Se fabricaron de nuevo productos de polietileno similares a los del Ejemplo 3 en un reactor de lecho fluidizado. La preparación de los catalizadores utilizados se ilustra por el Ejemplo 2. La SGV en el reactor de polimerización era 1,75 pies/s (0,53 m/s). La temperatura del reactor se varió desde 95° a 105°C. La presión del reactor era 360 psig (2482 kPa). La presión parcial de etileno se mantuvo a 200 psi (1379 kPa) y la ratio molar de hidrógeno a etileno en el gas de ciclo era 0,05. La tasa de alimentación de 1-hexeno se ajustó para diferentes productos para los cuales la densidad de la resina estaba comprendida entre 0,938 y 0,954 g/cm³. El Índice de Fluidez de los productos estaba comprendido entre 8 y 40 dg/min. Las ratios DEAIE/Cr en los catalizadores para producción de estos productos estaban comprendidos entre 5,1 y 8,4. No se alimentó cantidad alguna de oxígeno al reactor.

Un día y medio después de la puesta en marcha del reactor, la caída de presión a través de la placa de distribución comenzó a aumentar. La caída de presión aumentó constantemente durante 14,5 días a una tasa media de 0,35 psi/día (2,41 kPa/día). El ensuciamiento del refrigerante no cambiaba apreciablemente durante los 10 primeros días de operación con los catalizadores de óxido de cromo reducidos con DEAIE. Sin embargo, la caída de presión aumentó rápidamente a lo largo de los dos días siguientes y se mantuvo alta.

Ejemplo 5 – Control del ensuciamiento con oxígeno.

Se fabricaron productos de polietileno en un reactor de lecho fluidizado utilizando catalizadores de cromo reducidos con DEAIE. Los catalizadores se prepararon como los del Ejemplo 2, con las diferencias siguientes. El soporte impregnado con cromo era C35300 MS de PQ Corporation. Los catalizadores se activaron a 600° u 800°C. La reducción de los catalizadores dio como resultado ratios molares DEAIE/Cr comprendidas entre 2,8 y 5,1.

La presión del reactor era 360 psi (2482 kPa) y la temperatura del reactor era 99°C. La presión parcial de etileno era 200 psi (1379 kPa) y la ratio molar de hidrógeno a etileno se mantuvo en 0,05. La ratio molar de 1-hexeno a etileno en el gas de ciclo estaba comprendida entre 0,0031 y 0,0082, produciendo polietileno con densidades de resina comprendidas entre 0,945 y 0,952 g/cm³. El Índice de Fluidez para los productos fabricados oscilaba entre 6 y 12 dg/min.

En el momento en que uno de estos catalizadores se introdujo por primera vez en el reactor, había ya un ensuciamiento considerable en el sistema. La GSV era inicialmente 1,6 pies/s (0,49 m/s); y disminuyó finalmente hasta 1,15 pies/s (0,35 m/s). Después de alimentar estos catalizadores al reactor, la caída de presión a través del refrigerante continuó aumentando, incluso cuando disminuía la SGV. Después de 5 días de operación, se inició la alimentación de oxígeno aguas abajo del refrigerante. Se añadió el mismo a una concentración referida a la tasa de alimentación de etileno de 0,030 ppmv durante 12 horas. Durante este periodo, la caída de presión a través tanto del refrigerante como de la placa de distribución se estabilizó.

Después de una tregua de 20 horas sin alimentación de oxígeno, se reanudó la alimentación a una concentración de 0,06 a 0,11 ppmv durante 3 días. A esta concentración mayor de oxígeno, se estabilizaron tanto la SGV como la caída de presión a través del refrigerante y la placa de distribución. Se interrumpió luego la alimentación de oxígeno durante un día y la SGV descendió nuevamente. Asimismo, la caída de presión a través del refrigerante aumentó

bruscamente, pero la caída de presión a través de la placa de distribución disminuyó. Se reanudó la alimentación de oxígeno a una concentración de 0,012 ppmv durante 20 horas; la SGV y ambas caídas de presión se estabilizaron.

Ejemplo 6 – Control del Ensuciamiento con Oxígeno

Se fabricaron productos de polietileno en un reactor de lecho fluidizado utilizando catalizadores de cromo reducidos con DEAIE. Los catalizadores se prepararon como los del Ejemplo 2, con las diferencias siguientes. El soporte impregnado con cromo era C35300 MS de PQ Corporation. Los catalizadores se activaron a 600°C. La reducción de los catalizadores dio como resultado ratios molares DEAIE/Cr comprendidas entre 3,2 y 7,1.

La presión del reactor era 360 psi (2482 kPa). La temperatura estaba comprendida entre 94° y 106°C. La presión parcial de etileno era 200 psi (1379 kPa) y la ratio molar de hidrógeno a etileno se mantuvo en 0,05. La ratio molar de 1-hexeno a etileno en el gas de ciclo estaba comprendida entre 0,004 y 0,014. La SGV era uniforme, de 1,72 ± 0,02 pies/s (~0,524 m/s). Se alimentaba siempre algo de oxígeno al sistema de reactor; y la concentración con relación a la alimentación de etileno estaba comprendida entre 0,02 y 0,12 ppmv.

Durante 11 días de operación, el ensuciamiento del refrigerante y la placa de distribución era insignificante. El aumento en la caída de presión a través de la placa de distribución promediaba solo 0,005 psi/día (0,034 kPa/día). No se registraba cambio alguno en la caída de presión a través del refrigerante.

Ejemplo 7 – Efecto del oxígeno sobre el producto y el catalizador

Los datos de los ejemplos previos se analizaron a fin de estimar el efecto medio de la concentración de oxígeno sobre la productividad del catalizador y sobre el Índice de Fluidez del producto. Se determinaron las relaciones aproximadas siguientes:

$$\begin{aligned} \text{Productividad, kg polímero/kg catalizador} &= \text{Constante} - 13800 * O_2, \text{ ppmv} \\ \ln FI &= \text{Constante} + 2,4 * O_2, \text{ ppmv} \end{aligned}$$

Estos ejemplos demuestran que la alimentación de oxígeno a concentraciones tan bajas como menores que o aproximadamente iguales a 0,02 ppmv reducen el ensuciamiento de la placa de distribución de gas y el refrigerante espectacularmente, cuando se utilizan catalizadores de óxido de cromo reducidos con DEAIE. Además, el efecto de oxígeno sobre la productividad del catalizador es insignificante a concentraciones de oxígeno menores que o aproximadamente iguales a 0,03 ppmv. Adicionalmente, el efecto del oxígeno sobre el FI del polímero es menos importante a concentraciones de oxígeno menores que o aproximadamente iguales a 0,03 ppmv.

A no ser que se especifique otra cosa, las expresiones “constituido(a) esencialmente por” y “consistente esencialmente en” no excluyen la presencia de otros pasos, elementos, o materiales, se mencionen o no específicamente entre esta memoria descriptiva, siempre que tales pasos, elementos, o materiales no afecten a las características básicas y novedosas de la invención, y adicionalmente, no excluyen las impurezas asociadas normalmente con los elementos y materiales utilizados.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una poliolefina, comprendiendo el método:
 - 5 determinar una temperatura óptima de operación para producir una poliolefina en un sistema de reactor de lecho fluidizado; seleccionar un catalizador basado en óxido de cromo que ha sido reducido con etóxido de dietil-aluminio (DEAIE) basado en las propiedades deseadas de la poliolefina alcanzadas a la temperatura de operación;
 - 10 poner en contacto un monómero con el catalizador basado en óxido de cromo en el sistema de reactor de lecho fluidizado;
 - 15 enfriar una corriente de reciclo del sistema de reactor de lecho fluidizado a fin de mantener la temperatura óptima de operación; y
 - 20 alimentar oxígeno al sistema de reactor de lecho fluidizado para mantener en el sistema de reactor de lecho fluidizado una cantidad eficaz de oxígeno necesaria para minimizar el ensuciamiento del sistema de reactor de lecho fluidizado;
 - 25 en donde el catalizador es un óxido de cromo sobre sílice deshidratada,
 - en donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a una tasa equivalente a desde más de 0 a menos de 0,05 partes por millón de oxígeno con relación a una tasa volumétrica del monómero añadido al sistema de reactor de lecho fluidizado, y
 - en donde la temperatura óptima de operación es tal que una temperatura máxima en el sistema de reactor de lecho fluidizado es menor que aproximadamente 20°C por debajo del punto de fusión de la poliolefina.
2. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la temperatura óptima de operación es tal que la temperatura máxima en el sistema de reactor de lecho fluidizado es menor que aproximadamente 15°C por debajo del punto de fusión de la poliolefina.
3. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclo del sistema de reactor de lecho fluidizado entre una vasija de reacción del mismo y un cambiador de calor del mismo.
4. El método expuesto en una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclo del sistema de reactor de lecho fluidizado entre un compresor del mismo y un cambiador de calor del mismo.
5. El método indicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el cual el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclo del sistema de reactor de lecho fluidizado entre un compresor del mismo y una vasija de reacción del mismo.
6. El método expuesto en una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el cual el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclo del sistema de reactor de lecho fluidizado aguas arriba de una vasija de reacción del mismo.
7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el cual la ratio molar de DEAIE/Cr en el catalizador es menor que aproximadamente 10/1.
8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el cual la ratio molar de DEAIE/Cr en el catalizador es desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10.
9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el cual el polímero es polietileno.
10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el cual el reactor puede hacerse trabajar al menos durante 3 meses sin requerir apertura del sistema de reactor para limpieza.
11. Un sistema de reactor de lecho fluidizado para producir una poliolefina, comprendiendo el sistema de reactor de lecho fluidizado:
 - una vasija de reactor que tiene en ella un catalizador basado en óxido de cromo que ha sido reducido con etóxido de dietil-aluminio (DEAIE);
 - una línea de alimentación de monómero para añadir un monómero al sistema de reactor;

un medidor de flujo en la línea de alimentación de monómero;

una línea de suministro de oxígeno para añadir oxígeno al sistema de reactor; y

5 una unidad de proceso en comunicación con el medidor de flujo para controlar la tasa de alimentación del oxígeno basada en una señal suministrada por el medidor de flujo,

10 en donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a una tasa que va desde mayor que 0 a menor que 0,05 partes por millón de oxígeno con relación a la tasa volumétrica del monómero añadida al sistema de reactor de lecho fluidizado,

en donde el catalizador es un óxido de cromo sobre sílice deshidratada,

15 y en donde el sistema de reactor se conduce de tal manera que la temperatura máxima en el sistema de reactor de lecho fluidizado es menor que aproximadamente 20°C por debajo del punto de fusión de la poliolefina.

20 12. El sistema de reactor de lecho fluidizado expuesto en la reivindicación 11, en el cual el oxígeno se alimenta al sistema de reactor aguas arriba de la vasija del reactor.

13. El sistema de reactor de lecho fluidizado expuesto en una cualquiera de las reivindicaciones 11 ó 12, que comprende adicionalmente un cambiador de calor, en el cual el oxígeno se alimenta al sistema de reactor aguas arriba del cambiador de calor.

25 14. El sistema de reactor de lecho fluidizado expuesto en una cualquiera de las reivindicaciones 11-12, que comprende adicionalmente un cambiador de calor y un compresor, en el cual el oxígeno se alimenta al sistema de reactor entre el cambiador de calor y el compresor.

30 15. El sistema de reactor de lecho fluidizado expuesto en una cualquiera de las reivindicaciones 11-14, en el cual el monómero es etileno.

16. El sistema de reactor de lecho fluidizado expuesto en una cualquiera de las reivindicaciones 11-15, en el cual el reactor puede hacerse operar al menos durante 3 meses sin requerir apertura del sistema de reactor para limpieza.

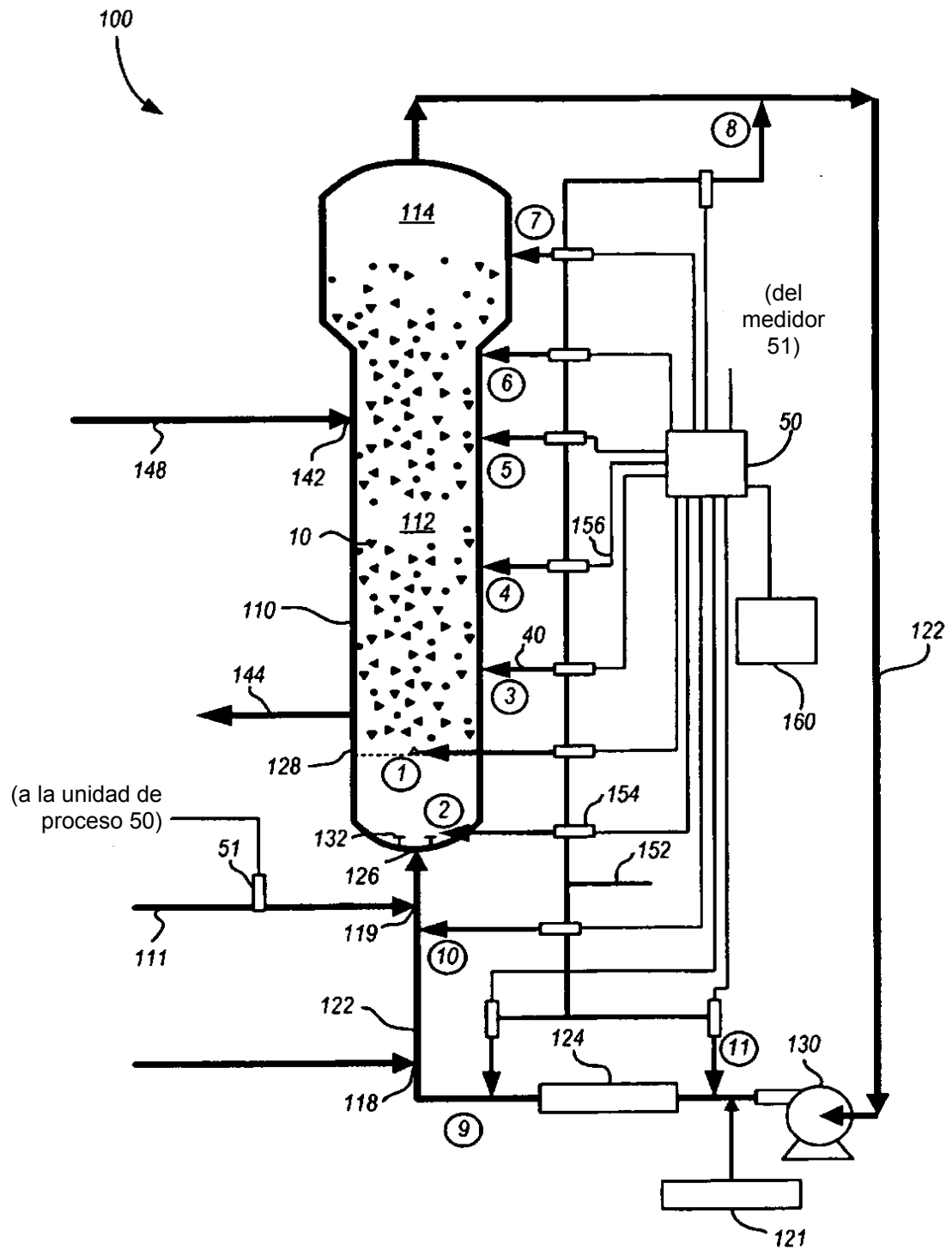


Figura 1

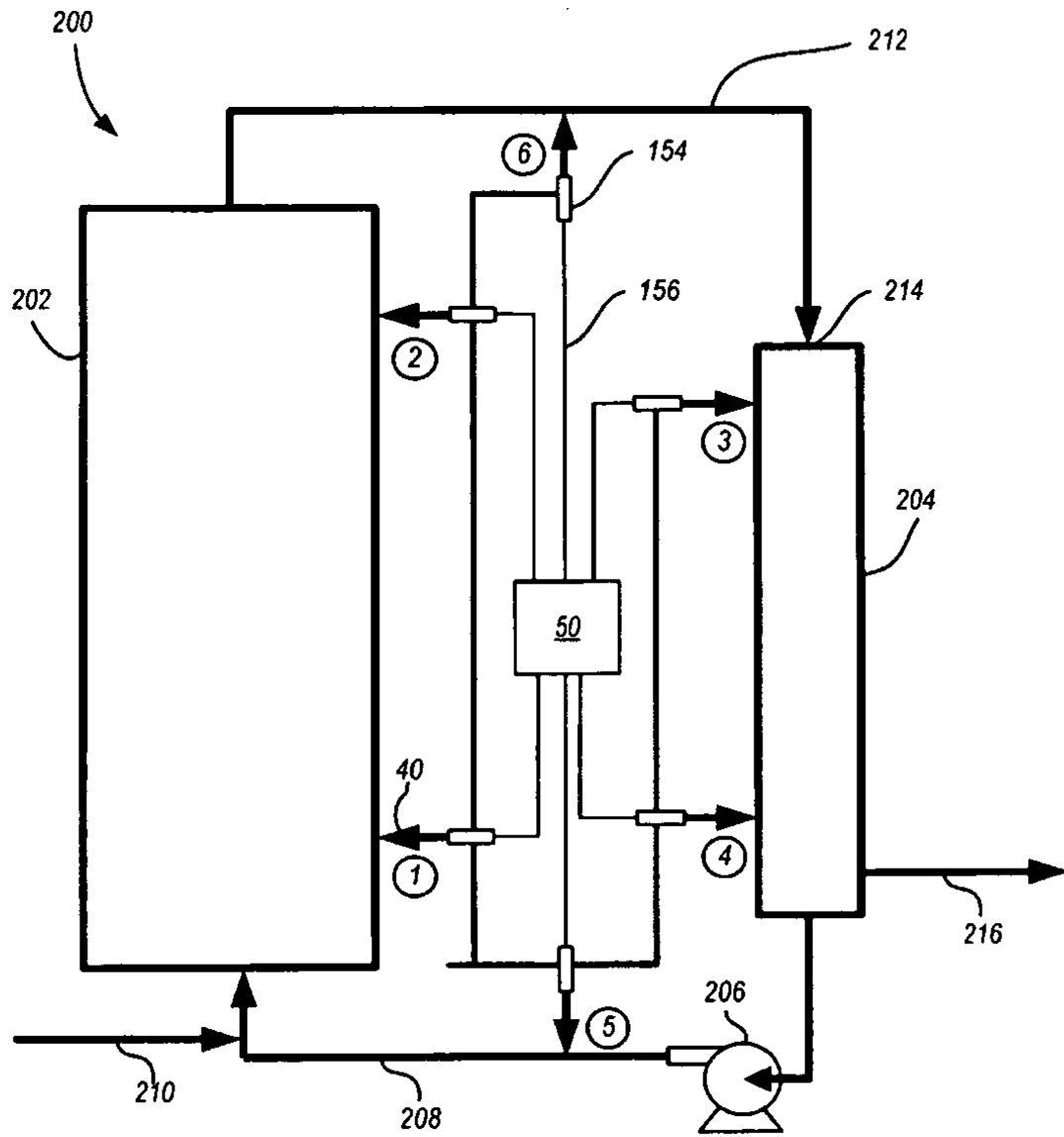


Figura 2