(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 456 498**

(51) Int. Cl.:

B01J 8/00 (2006.01)
C08F 6/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.12.2010** **E 10796429 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014** **EP 2523750**

(54) Título: **Recipientes de almacenamiento y/o transporte y/o desgasificación para polvo de polímero**

(30) Prioridad:

13.01.2010 EP 10150650

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.04.2014

(73) Titular/es:

INEOS SALES (UK) LIMITED (100.0%)
Hawkslease Chapel Lane, Lyndhurst
Hampshire SO43 7FG , GB

(72) Inventor/es:

CHAMAYOU, JEAN-LOUIS y
RAMSAY, KEVIN PETER

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 456 498 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

Recipientes de almacenamiento y/o transporte y/o desgasificación para polvo de polímero

La presente invención se refiere a un recipiente para polvo de polímero, preferiblemente un recipiente para el almacenamiento y/o el transporte y/o la desgasificación de polvo de polímero.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para hacer funcionar un recipiente para polvo de polímero, preferiblemente un recipiente para el almacenamiento y/o el transporte y/o la desgasificación de polvo de polímero.

Se han usado ampliamente recipientes para el almacenamiento y/o el transporte y/o la desgasificación de polvo de polímero en plantas de producción de polímeros. El material a granel se almacena y/o transporta frecuentemente en tolvas y silos. La descarga, el transporte y/o el vaciado de tales tolvas y silos pueden provocar problemas. En el mercado, se ofrecen diferentes amortiguadores de descarga, p. ej. un descargador de depósitos y descargadores de depósitos vibratorios así como toberas de aireación.

En el transcurso de la investigación de su procedimiento de desgasificación de polvo de polímero, los solicitantes han experimentado problemas de fluidez del polvo regular, especialmente con algunos polvos de polímero particulares, que no se podían resolver mediante las técnicas conocidas. Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un recipiente mejorado de desgasificación y/o almacenamiento y/o transporte de polvo de polímero que mitigue y resuelva potencialmente estos problemas operativos que no se podrían resolver mediante los métodos convencionales.

La presente invención se refiere a un recipiente para polvo de polímero que comprende:

- un silo que comprende un cilindro vertical principal y una tolva en el fondo del cilindro,

- un polvo de polímero que ocupa todo el volumen de la tolva y al menos una parte del volumen del cilindro,

- un tubo de entrada al silo para polvo de polímero conectado al silo a una altura situada por encima del polvo de polímero, preferiblemente conectado al techo del silo, y

- un tubo de salida de la tolva para polvo de polímero conectado a la tolva, preferiblemente conectado al fondo de la tolva, caracterizado porque el tubo de salida de la tolva para polvo de polímero también está conectado al silo en una posición por encima del polvo de polímero para recircular una parte del polvo de polímero dentro del silo.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para hacer funcionar un recipiente para polvo de polímero que comprende

- un silo que comprende un cilindro vertical principal y una tolva en el fondo del cilindro,

- un polvo de polímero que ocupa todo el volumen de la tolva y al menos una parte del volumen del cilindro,

- un tubo de entrada al silo para polvo de polímero conectado al silo a una altura situada por encima del polvo de polímero, preferiblemente conectado al techo del silo, y

- un tubo de salida de la tolva para polvo de polímero conectado a la tolva, preferiblemente conectado al fondo de la tolva,

caracterizado porque al menos una parte del polvo de polímero que se saca de la tolva se recircula a través del tubo de salida de la tolva para polvo de polímero hasta una posición aguas arriba del silo o al silo a una altura situada por encima del polvo de polímero, preferiblemente situada en el techo del silo.

Según el procedimiento o el recipiente para polvo de polímero de la presente invención, el tamaño de partícula promedio ("medio") del polvo de polímero es preferiblemente menor de 2.000, preferiblemente comprendido entre 200 y 1.800, más preferiblemente comprendido entre 500 y 900 micras. Se puede usar cualquier medio convencional, por ejemplo una técnica Malvern o una de tamizado con criba, para medir el tamaño de partícula promedio ("medio") del polvo de polímero. Para los propósitos de la presente invención y las reivindicaciones adjuntas, las medida del tamaño de partícula promedio ("medio") se realizó según la técnica de tamizado ASTM-D-1921 (Método de Prueba A).

Adicionalmente, según el procedimiento o el recipiente para polvo de polímero de la presente invención, el polvo de

polímero es preferiblemente un polvo de polímero virgen, es decir un polvo que no contiene aditivos, p. ej. aditivos como antioxidantes y estabilizantes.

El silo para polvo de polímero habitualmente es un recipiente de almacenamiento y/o transporte y/o desgasificación de polvo de polímero, preferiblemente un recipiente desgasificador de polvo de polímero.

Esto significa que la presente invención es particularmente aplicable cuando el polvo de polímero se somete posteriormente a un procedimiento de extrusión después de haberse almacenado y/o transportado y/o preferiblemente desgasificado según la presente invención.

Estos recipientes desgasificadores de polvo de polímero son muy conocidos por el experto en la técnica. Ejemplos de los mismos se pueden encontrar, p. ej., en EP683176, EP596434 y US5376742.

Puede ser, p. ej., un desgasificador primario, un desgasificador secundario, un desgasificador combinado o un desgasificador final (también bien conocido como afinador). El desgasificador primario (a veces denominado vaporizador rápido) funciona habitualmente despresurizando el polvo de polímero que viene del reactor de polimerización; esto se puede hacer con o sin el uso de un gas de ventilación. En efecto, la ventilación con gas no es imperativa en este vaporizador rápido de la primera fase cuyo principal objetivo es la separación gas-sólido. Por ejemplo, EP 127253 describe un procedimiento para la eliminación de monómeros residuales de copolímeros de etileno sometiendo el copolímero a una zona de presión reducida suficiente para desorber el monómero, ventilando el copolímero con gas del reactor que está libre de gases inertes y reciclando a la zona de polimerización el gas resultante que contiene el monómero desorbido. El desgasificador secundario habitualmente funciona separando por arrastre el polvo de polímero que viene del desgasificador primario con un gas de separación por arrastre introducido en el fondo del silo desgasificador. US 4.372.758, por ejemplo, describe un procedimiento de desgasificación que usa un gas inerte tal como nitrógeno para la retirada de monómero gaseoso sin reaccionar del producto polimérico. Se conduce polímero sólido hasta la parte superior de un recipiente de purga por medio de un sistema de gas inerte, una corriente de gas inerte se introduce en el fondo del recipiente de purga y el polímero sólido se pone en contacto en contracorriente con la corriente de gas inerte para retirar los monómeros gaseosos sin reaccionar del producto polimérico sólido. Los monómeros sin reaccionar y el gas inerte de separación por arrastre se hacen pasar a menudo a una antorcha para la eliminación o se ponen en comunicación con la atmósfera. El desgasificador combinado es habitualmente una combinación del desgasificador primario y secundario. Tal recipiente desgasificador combinado tendría normalmente una primera sección de desgasificación situada en una sección superior, y polímero procedente de la primera etapa de desgasificación caería por gravedad a la segunda sección de desgasificación situada debajo. Finalmente, el afinador o columna de desgasificación final es habitualmente un desgasificador de contracorriente en el que el polvo de polímero fluye descendentemente por gravedad y un gas de separación por arrastre se inyecta en el fondo del recipiente a través de distribuidores de gas diseñados específicamente. El gas de separación por arrastre debe ser muy puro ya que esta es la etapa de desgasificación final; por lo tanto, a menudo se usa nitrógeno puro. Dependiendo del sistema catalítico usado durante el procedimiento de polimerización aguas arriba, también se puede inyectar un agente de desactivación (p. ej. vapor de agua y/u oxígeno) para desactivar el catalizador y residuos de cocatalizador.

El tiempo de permanencia del polvo de polímero en el desgasificador primario es habitualmente de alrededor de 45 segundos a 5 minutos. El tiempo de permanencia del polvo de polímero en el desgasificador bien secundario o bien combinado y el desgasificador final está preferiblemente entre 0,5 y 3 horas. Para recipientes de compensación, dicho tiempo de permanencia puede estar comprendido incluso entre 1,5 y 10 horas.

El volumen del silo está comprendido habitualmente entre 3 y 200 metros cúbicos. Por ejemplo, un desgasificador primario habitualmente tiene un volumen comprendido entre 3 y 10 metros cúbicos. Para desgasificadores secundarios, combinados o finales, el volumen habitualmente puede estar comprendido entre 20 y 200 metros cúbicos.

El diseño exacto del silo, es decir una estructura para almacenar materiales a granel, es importante si el patrón de flujo requerido del polvo de polímero dentro del silo es un patrón de flujo másico. El experto en la técnica sabe cómo diseñar dichos silos. El silo según la presente invención comprende un cilindro vertical y una tolva en el fondo de dicho cilindro vertical. La tolva tiene preferiblemente una conformación de cono circular recto invertido con paredes que son suficientemente inclinadas y/o lisas para satisfacer el requisito de patrón de flujo másico del polvo de polímero; y que preferiblemente termina en una abertura en su parte inferior. El perímetro cilíndrico superior de la tolva preferiblemente coincide con el perímetro del fondo del silo. Algunos diseños de silo, en particular el aplicable al silo afinador, también comprenden una cabeza cilíndrica mayor adicional en el techo del cilindro, la conexión entre la cabeza cilíndrica y el cilindro principal tiene habitualmente una conformación cónica. El silo también puede comprender una bóveda en el techo de su cilindro vertical. Preferiblemente, el volumen del cilindro representa más de 50%, preferiblemente más de 75%, por ejemplo más de 80% del volumen total del silo.

Según la presente invención, el polvo de polímero que viene preferiblemente del reactor de polimerización se

introduce en el silo a través de un tubo de entrada para polvo de polímero que preferiblemente está conectado al techo del silo.

Este tubo de entrada al silo para polvo de polímero siempre está conectado al silo a una altura situada por encima de la superficie del polvo de polímero dentro del silo; preferiblemente está conectado al techo o la bóveda del tejado del silo y más preferiblemente al centro de este techo o bóveda.

Según la presente invención, el polvo de polímero se saca del silo a través de un tubo de salida de la tolva para polvo de polímero que preferiblemente está conectado al fondo de la tolva. Este tubo de salida para polvo de polímero preferiblemente está conectado a la base del cono de la tolva y preferiblemente al centro del cono de la tolva; el diámetro de este tubo se elige para asegurar el flujo másico del polvo en el silo y minimizar el riesgo de formación de un arco estable en el cono de la tolva. Puede haber uno o más tubos de salida para polímero con tal de que al menos uno de los tubos de salida para polímero esté conectado a una posición aguas arriba del silo o al silo en una posición (altura) por encima del polvo de polímero para recircular una parte del polvo de polímero; por ejemplo, en una realización de la presente invención, hay un tubo de salida para polímero conectado a la base del cono y un segundo tubo de salida para polímero conectado a una cota superior del cono, usándose preferiblemente dicho segundo tubo de salida para polímero de forma exclusiva para la recirculación de parte del polvo. Según una realización preferida de la presente invención, el tubo de salida para polvo de polímero se puede dividir en un tubo de salida principal para polvo de polímero y un tubo de derivación secundario para polvo de polímero, es decir el tubo de recirculación para polvo de polímero. Dicho tubo de recirculación para polvo de polímero está así conectado a continuación al silo como se describió previamente, es decir en un punto situado por encima del polvo de polímero, preferiblemente situado en el techo del silo. Así, cuando el tubo de recirculación está conectado al silo, esto es siempre por encima del nivel máximo del polvo dentro del silo bien a través de una tobera de entrada de polvo independiente o bien directamente conectado al tubo de entrada principal para polvo de polímero según se definió anteriormente en la presente memoria.

En esta realización preferida, la separación entre el conducto de salida principal para polvo de polímero y el conducto de recirculación para polvo de polímero se puede efectuar mediante cualquier medio apropiado, p. ej. a través de una válvula de derivación. El conducto de recirculación para polvo de polímero está conectado preferiblemente a un dispositivo de transporte neumático de nitrógeno que facilita la recirculación del polvo al techo del silo.

Los solicitantes han encontrado inesperadamente las ventajas asociadas con la presente invención en el transcurso de la investigación de su procedimiento de desgasificación cuando se maneja polvo de polímero que muestra problemas de fluidez. Por lo tanto, aunque el recipiente y el procedimiento de la presente invención se pueden usar con cualquier polvo de polímero, incluso los que se considera que "fluyen libremente" o "fluyen fácilmente", la presente invención se aplica particularmente a polvos de polímero con propiedades de fluidez relativamente pobres.

Las propiedades de flujo del polvo se caracterizan típicamente probando en una celda de cizallamiento. Un ejemplo de tal prueba se describe en ASTM D 6773-02 "Standard Shear Test Method for Bulk Solids Using the Schulze Ring Shear Tester". Como se describe en ASTM D 6773-02, la función de flujo de un polvo de polímero es una representación del límite de fluencia del polvo sin confinar frente a la tensión de consolidación principal. En general, los polímeros se valoran en su fluidez en lo relativo a la relación de fluidez, ffc, que se define como la relación de la tensión de consolidación al límite de fluencia sin confinar, como sigue:

ffc < 1	sin fluidez
1 < ffc < 2	muy cohesivo (hasta sin fluidez)
2 < ffc < 4	cohesivo
4 < ffc < 10	fluye fácilmente
10 < ffc	fluye libremente.

La presente invención es particularmente aplicable a polvos de polímero con un valor de ffc menor de 4, aunque también puede ser útil incluso para polvos de polímero con valores por encima de 4.

Preferiblemente, por lo tanto, el polvo de polímero de la presente invención tiene una relación de fluidez de menos de 6. Más preferiblemente, el polvo de polímero de la presente invención tiene una relación de fluidez de menos de 4, y lo más preferiblemente tiene una relación de fluidez de menos de 2. Preferiblemente, el polvo de polímero de la presente invención tiene una relación de fluidez de al menos 1. Se debe apuntar que la relación de fluidez de un

polvo de polímero puede cambiar como una función de la presión de consolidación y también de la temperatura. Según se usa en la presente invención, la relación de fluidez del polvo de polímero es el valor medido usando la prueba de cizallamiento instantáneo descrita en ASTM D 6773-02 a una presión de consolidación de 2.000 Pa y a una temperatura que es igual a la temperatura del polvo de polímero en la base del cono inferior del silo donde se pondrá en práctica la recirculación. Por ejemplo, la relación de fluidez del polvo de polímero se puede medir a una a temperatura del polvo de polietileno de 65°C.

Cuando el procedimiento según la presente invención se aplica a un recipiente de desgasificación para polvo de polímero, dicho polvo de polímero contiene residuos de hidrocarburos que vienen del procedimiento de polimerización aguas arriba y/o la fase de desgasificación de polímero agua arriba. El contenido de hidrocarburo del polvo de polímero después del tratamiento en un silo desgasificador es el contenido de hidrocarburos residuales. Según se usa en la presente invención los "hidrocarburos residuales" son hidrocarburos que están absorbidos sobre el polímero. Tales componentes no forman parte de la estructura química del polvo de polímero y se pueden retirar mediante desgasificación. Hidrocarburos residuales incluirán alcanos, así como comonómeros y monómero principal que no han reaccionado en la reacción de polimerización. Típicamente, el polvo de polímero introducido en el silo según la presente invención comprende hidrocarburos residuales en una cantidad de 0,01 a 25% en peso del uno o más hidrocarburos que tienen de 3 a 10 átomos de carbono, por ejemplo de 0,05 a 10% en peso. El contenido de hidrocarburos residuales del componente hidrocarbonado crítico en un polvo de polímero se mide adecuadamente mediante el análisis múltiple del espacio libre de una muestra del polímero.

El análisis del espacio libre es una técnica conocida para medir los componentes volátiles presentes en una muestra. Está disponible un número de sistemas de análisis disponibles comercialmente, por ejemplo Turbomatrix HS-40, disponible de Perkin Elmer Life y Analytical Sciences, Shelton, CT, Estados Unidos.

En la presente invención, el contenido de hidrocarburos residuales se ha medido en un Turbomatrix HS-40 de Perkin Elmer con una muestra de 0,4 g mantenida en un vial de muestra de 22 ml mantenido a 100°C, y equipado con un cromatógrafo de gases (GC) con detector FID, para el análisis de las muestras extraídas.

La muestra en el vial se presuriza hasta 0,14 MPa (20 psi) con un gas portador nitrógeno. A continuación, el espacio libre se extrae y se transfiere al cromatógrafo de gases para el análisis.

El procedimiento de presurización/extracción se debe repetir 9 veces (extracción múltiple del espacio libre), y los resultados se totalizan para cada componente identificado por el GC para proporcionar el contenido de hidrocarburos residuales para cada componente hidrocarbonado de interés.

Aunque sin querer limitarse por esta teoría, los solicitantes creen que el procedimiento de la presente invención mejora la eficacia global del procedimiento de desgasificación al reducir adicionalmente el contenido de hidrocarburos residuales.

La presente invención ha resultado ser particularmente beneficiosa para silos que contienen al menos 20 metros cúbicos de polvo de polímero. Además, la presente invención ha resultado ser particularmente beneficiosa cuando la velocidad de recirculación del polvo de polímero está comprendida preferiblemente entre 1 y 30, preferiblemente entre 5 y 20 por ciento por hora del polvo de polímero presente en el silo, más preferiblemente entre 8 y 16 por ciento por hora. Además, la presente invención ha resultado ser particularmente beneficiosa cuando el polvo de polímero ocupa al menos la mitad del volumen del silo.

El procedimiento según la presente invención también ha resultado ser particularmente beneficioso cuando se encontraban problemas de funcionamiento en el transcurso de sus operaciones del procedimiento de polimerización continuo. En efecto, en el caso de problemas aguas abajo (p. ej. apagado de la extrusora para polvo de polímero, por ejemplo para la sustitución de las cuchillas), el polvo de polímero sacado de los recipientes situados aguas arriba de la extrusora se tiene que detener; de forma similar, se puede producir el mismo tipo de problema si el polvo de polímero que se saca del recipiente desgasificador para polvo de polímero no está suficientemente desgasificado (p. ej. debido a una pérdida temporal del flujo de gas de separación por arrastre). Esto podría conducir a la formación de un arco estable durante la consolidación en reposo, especialmente durante la fabricación de producto de fluidez pobre según se definió anteriormente. Se ha encontrado que la presente invención, que permite mantener el polvo en movimiento gracias al flujo de recirculación, impide la formación de tales arcos estables y por lo tanto evita inconvenientes de fabricación graves debido a bloqueos del recipiente.

Un rasgo característico según la presente invención es que al menos parte del polvo de polímero que se saca de la tolva se recircula a través del tubo de salida de la tolva para polvo de polímero hasta el silo en un punto situado por encima del polvo de polímero. Si se usan varios silos en serie, será obvio para el experto en la especialidad que lo que es crítico es que tenga lugar dentro del silo recirculación y movimiento continuo del polvo de polímero; por lo tanto, según una realización de la presente invención, la reintroducción del polvo de polímero también se puede realizar en cualquier punto aguas arriba del silo del que se saca, p. ej. en otro silo situado aguas arriba, con tal de

que dicho polvo de polímero se recircule al silo aguas abajo.

El método se aplica preferiblemente a un procedimiento continuo, en particular en el que la fase de desgasificación tiene lugar aguas abajo de un procedimiento continuo de reacción de polimerización. En esta configuración, el silo según la presente invención está así situado aguas abajo del reactor de polimerización y aguas arriba de la extrusora para polvo de polímero. Dicha reacción de polimerización puede tener lugar en cualquier reactor apropiado, p. ej. un reactor de fase gaseosa, un reactor de fase gaseosa/líquida o un reactor para suspensiones.

Cuando la reacción de polimerización de olefinas es en fase de suspensión, el reactor es preferiblemente un reactor para suspensiones cíclico. La polimerización de olefinas en fase de suspensión es muy conocida, en la que un monómero olefínico y opcionalmente un comonómero olefínico se polimerizan en presencia de un catalizador en un diluyente en el que se suspende y se transporta el producto polimérico sólido. Los reactores cíclicos llenos de líquido son particularmente bien conocidos en la especialidad y se describen, por ejemplo, en las Patentes de EE. UU. números 3.152.872, 3.242.150 y 4.613.484. La polimerización se lleva a cabo típicamente a temperaturas en el intervalo de 50-125 grados C y a presiones en el intervalo de 1-100 bares. El catalizador usado puede ser cualquier catalizador típicamente usado para la polimerización de olefinas tal como óxido de cromo, catalizador Ziegler-Natta o tipo metaloceno. La suspensión de producto que comprende polímero y diluyente, y en la mayoría de los casos catalizador, monómero y comonómero olefínico, se puede descargar intermitentemente o continuamente, opcionalmente usando dispositivos concentradores tales como hidrociclones o ramales de sedimentación para minimizar la cantidad de fluidos sacados con el polímero.

El reactor cíclico es de una construcción tubular continua que comprende al menos dos, por ejemplo cuatro, secciones verticales y al menos dos, por ejemplo cuatro, secciones horizontales. El calor de polimerización se retira típicamente usando intercambio directo con un medio de enfriamiento, preferiblemente agua, en camisas que rodean al menos parte del reactor cíclico tubular. El volumen del reactor cíclico puede variar pero está típicamente en el intervalo de 20 a 120 metros cúbicos.

Cuando la reacción de polimerización es en fase gaseosa, el método se puede llevar a cabo en un lecho agitado y/o fluidizado con gas. La polimerización en fase gaseosa de una olefina polimerizable o una mezcla de las mismas para producir sustancias poliméricas normalmente sólidas usando un reactor de polimerización en fase gaseosa enfriado súbitamente que contiene un lecho de partículas subfluidizado de olefina polimerizada se ha descrito en un número de patentes incluyendo: US 3.957.448, US 3.965.083 y US 3.971.768. Estas Patentes de EE. UU describen procedimientos y aparatos de polimerización en los que se forma un polímero a partir de olefina gaseosa en recipientes de lecho agitado horizontales.

Preferiblemente, el método de la presente invención se lleva a cabo continuamente en fase gaseosa en un reactor de lecho fluidizado. Tales procedimientos son muy conocidos, y ejemplos incluyen EP 0 475 603, EP 1 240 217, EP 1 484 344 y EP 0 855 411.

En tales procedimientos, las partículas de polímero que se forman se mantienen en estado fluidizado en virtud de una mezcla de gases de reacción que contiene el monómero o los monómeros que se van a polimerizar trasladándose en una corriente ascendente. El polímero así fabricado en forma de polvo se drena generalmente del reactor a fin de mantener el lecho de partículas de polímero fluidizadas a un volumen más o menos constante. El procedimiento emplea generalmente una rejilla de fluidización que distribuye la mezcla de gases de reacción a través del lecho de partículas de polímero y que actúa como un soporte para el lecho en caso de un corte en el flujo de gas ascendente. La mezcla de gases de reacción que abandona el techo del reactor de lecho fluidizado se recicla a la base del último bajo la rejilla de fluidización por medio de un conducto de circulación externo.

La polimerización de las olefinas es una reacción exotérmica. La mezcla de reacción que comprende las olefinas que se van a polimerizar generalmente se enfría por medio de al menos un cambiador de calor dispuesto en el exterior del reactor antes de reciclarse. Se puede inyectar líquido, especialmente pero no limitado a, líquido condensado procedente de la mezcla de reacción enfriada durante el reciclado, en la zona de reacción. La vaporización del líquido en la zona de reacción proporciona el efecto de enfriar directamente en la zona de reacción.

El método de la invención es particularmente adecuado para reactores industriales muy grandes; según una realización de la presente invención, el reactor usado hace posible producir cantidades de polímero de más de 3.000 kg/h, preferiblemente más de 10.000 kg/h. El procedimiento de la invención es particularmente adecuado además para altas velocidades de producción (es decir el rendimiento espacio-tiempo en cuanto al peso de polímero producido por unidad de volumen de espacio del reactor por unidad de tiempo) en reactores de lecho fluidizado con gas comerciales; por consiguiente, según una realización adicional de la presente invención, los rendimientos espacio-tiempo son superiores a 25 kg/m^3/h, preferiblemente superiores a 50 kg/m^3/h, más preferiblemente superiores a 80 kg/m^3/h.

La olefina principal se selecciona preferiblemente de olefinas que tienen de 2 a 6 átomos de carbono tales como

etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 4-metil-1-penteno, y más preferiblemente es etileno o propileno.

Las olefinas comonómeras, cuando están presentes, se seleccionan preferiblemente de olefinas que tienen de 2 a 12 átomos de carbono. Olefinas comonómeras adecuadas son etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. Preferiblemente, la olefina principal es etileno o propileno y el comonómero es etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Más preferiblemente, la olefina es etileno y el comonómero es 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno, preferiblemente 1-hexeno o 1-octeno.

La mezcla de reacción también puede comprender uno o más compuestos inertes, especialmente gases inertes tales como nitrógeno, y/o uno o más hidrocarburos saturados tales como etano, propano, butano, pentano y hexano.

El método según la presente invención se puede usar para preparar una gran variedad de productos poliméricos, preferiblemente polietileno o polipropileno. Los polietilenos son los productos preferidos, y el producto más preferido es el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), especialmente basado en copolímeros de etileno con 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Este método es particularmente adecuado para la producción de polietileno de muy baja densidad (VLDPE). Un producto polietilénico adecuado adicional es el polietileno de alta densidad (HDPE), especialmente copolímeros de etileno con una pequeña porción de α-olefina superior, por ejemplo, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno o 1-octeno.

El método es particularmente adecuado para polimerizar olefinas en fase gaseosa a una presión absoluta de entre 0,5 y 6 MPa y a una temperatura de entre 30°C y 130°C. Por ejemplo, para la producción de LLDPE, la temperatura está adecuadamente en el intervalo de 75-100°C y para el HDPE la temperatura es típicamente 80-115°C dependiendo de la actividad del catalizador usado y las propiedades del polímero deseadas.

La presión total en el reactor de polimerización de fase gaseosa está lo más preferiblemente entre 1,5 y 3 MPa.

El método de la presente invención se puede aplicar a procedimientos de polimerización usando cualquier catalizador de polimerización adecuado, incluyendo catalizadores tipo Ziegler-Natta, catalizadores tipo óxido de cromo y catalizadores tipo metaloceno.

Por lo tanto, la copolimerización se puede llevar a cabo, por ejemplo, en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta que comprende al menos un metal de transición en combinación con un cocatalizador que comprende un compuesto organometálico, por ejemplo un compuesto de organoaluminio. El catalizador comprende esencialmente un átomo de un metal de transición seleccionado de los metales de los grupos IV a VI de la clasificación periódica de los elementos, tales como titanio, vanadio, cromo, circonio o hafnio, opcionalmente un átomo de magnesio y un átomo de halógeno. El catalizador puede estar soportado sobre un óxido refractario poroso tal como sílice o alúmina o se puede combinar con un compuesto de magnesio sólido, tal como el cloruro, el óxido, el hidroxicloruro o un alcoholato de magnesio. A modo de ejemplo, se puede hacer referencia a los catalizadores descritos en las patentes US 4.260.709, EP 0 598 094, EP 0 099 774 y EP 0 175 532. La presente invención también es particularmente apropiada para catalizadores Ziegler soportados en sílice, por ejemplo los descritos en las Patentes WO 93/09147, WO 95/13873, WO 95/34380, WO 99/05187 y US 6.140.264. El catalizador se puede usar como tal u opcionalmente en la forma de un catalizador revestido o prepolímero que contiene, por ejemplo, de 10^{-5} a 3, preferiblemente de 10^{-3} a 10^{-1}, milimoles de metal de transición por gramo de polímero; se puede usar junto con un cocatalizador o activador, p. ej. un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la Clasificación Periódica de los Elementos, tal como, por ejemplo, un compuesto de organoaluminio. También es posible usar un catalizador complejado por un metal seleccionado de aquellos del grupo VIII de la clasificación periódica de los elementos, tal como, por ejemplo, níquel, hierro o cobalto. Por medio de ejemplos, se puede hacer referencia a los descritos en la Solicitud de Patente WO 98/27124 o WO 98/2638. También es posible usar catalizadores basados en platino o paladio como el metal de transición; complejos de este tipo se describen, por ejemplo, en la Patente WO 96/23010.

La copolimerización se puede llevar a cabo así en presencia de un catalizador de óxido de cromo. Ejemplos de catalizadores de óxido de cromo son típicamente los que comprenden un soporte de óxido refractario que se activa mediante un tratamiento térmico llevado a cabo ventajosamente a una temperatura de al menos 250°C y como mucho igual a la temperatura a la que el soporte granular se empieza a sinterizar y bajo una atmósfera no reductora y preferiblemente una atmósfera oxidante. Este catalizador se puede obtener mediante un gran número de procedimientos conocidos, en particular mediante aquellos según los cuales, en un primer paso, un compuesto de cromo, tal como óxido de cromo, generalmente de fórmula CrO_3, o un compuesto de cromo que se puede convertir mediante calcinación en óxido de cromo, tal como, por ejemplo, un nitrato o sulfato de cromo, un cromato amónico, un carbonato, acetato o acetilacetonato de cromo o un cromato de terc-butilo, se combina con un soporte granular basado en óxido refractario, tal como, por ejemplo, sílice, alúmina, óxido de circonio, óxido de titanio o una mezcla de estos óxidos o fosfatos de aluminio o boro o mezclas en cualquier proporción de estos fosfatos con los susodichos óxidos. En un segundo paso, el compuesto de cromo así combinado con el soporte granular se somete a una denominada operación de activación mediante tratamiento térmico en una atmósfera no reductora y preferiblemente una atmósfera oxidante a una temperatura de al menos 250°C y como mucho aquella a la que el

soporte granular se empieza a sinterizar. La temperatura del tratamiento térmico está generalmente entre 250°C y 1.200°C y preferiblemente entre 350 y 1.000°C. Tal catalizador contiene preferiblemente de 0,05 a 5%, más preferiblemente de 0,1 a 2%, en peso de cromo; puede contener, además del cromo, de 0,1 a 10% de titanio en forma de óxido de titanio, y/o flúor y/o aluminio, en particular en forma de óxido de aluminio; se puede usar como tal u opcionalmente en forma de un catalizador revestido o prepolímero que contiene, por ejemplo, de 10^{-5} a 3, preferiblemente de 10^{-3} a 10^{-1}, milimoles de cromo por gramo de polímero. Los catalizadores de óxido de cromo se pueden usar junto con un cocatalizador o activador, p. ej. un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la Clasificación Periódica de los Elementos, tal como, por ejemplo, un compuesto de organoaluminio. Ejemplos de catalizadores se pueden encontrar, por ejemplo, en EP 0 275 675, EP 0 453 116 o WO 99/12978.

El método de la presente invención también se aplica preferiblemente a un procedimiento de polimerización en el que el catalizador es un catalizador de tipo metaloceno. En particular, se ha encontrado que la presente invención proporciona mejoras significativas cuando se usa para tales sistemas.

En cuanto a catalizadores de tipo metaloceno particulares, se puede hacer referencia, a modo de ejemplo, a los correspondientes a la fórmula:

[L]mM[A]n

donde L es un ligando voluminoso; A es un grupo de salida, M es un metal de transición y m y n son tales que la valencia total del ligando corresponde a la valencia del metal de transición.

Los ligandos L y A pueden estar conectados. L generalmente es un ligando del tipo ciclopentadienilo.

Ejemplos de catalizadores de metaloceno de este tipo se describen en las Patentes de EE. UU. nº 4.530.914, 5.124.418, 4.808.561, 4.897.455, 5.278.264, 5.278.119, 5.304.614, y EP 0 129 368, EP 0 591 756, EP 0 520 732, EP 0 420 436, WO 91/04257, WO 92/00333, WO 93/08221, WO 93/08199.

También es posible usar ventajosamente los sistemas catalíticos basados en metaloceno que se describen en las Patentes de EE. UU. nº 4.871.705, 4.937.299, 5.324.800, 5.017.714, 5.120.867, 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031 y EP 0 561 476, EP 0 279 586, EP 0 594 218, WO 94/10180 y WO 2006/085051.

También se puede hacer referencia a las Patentes WO 92/00333, WO 94/07928, WO 91/04257, WO 94/03506, U.S. nº 5.057.475, 5.096.867, 5.055.438, 5.198.401, 5.227.440, 5.264.405, EP-A-0 420 436, U.S. nº 5.604.802, 5.149.819, 5.243.001, 5.239.022, 5.276.208, 5.296.434, 5.321.106, 5.329.031, 5.304.614, WO 93/08221, WO 93/08199 y EP 0 578 838. Los compuestos de metal de transición preferidos del catalizador son los del grupo 4, en particular circonio, titanio y hafnio.

El catalizador de metaloceno también se puede representar mediante la fórmula general (Cp)m MRnR'p, donde Cp es una anillo del tipo ciclopentadienilo, M es un metal de transición del grupo 4, 5 o 6; R y R' se pueden seleccionar de halógenos y grupos hidrocarbilo o hidrocarboxilo; m=1-3, n=0-3, p=0-3 y la suma m+n+p es igual al estado de oxidación de M; preferiblemente, m=2, n=1 y p=1.

El catalizador de metaloceno también se puede representar mediante la fórmula general:

(C5 R'm)p R"s (C5 R'm) Me Q3-p-x,

o

R"s (C5 R'm)2 MeQ'

donde Me es un metal de transición del grupo 4, 5 o 6, al menos un C5 R'm es un ciclopentadienilo sustituido, cada R', que puede ser idéntico o diferente, es hidrógeno, un radical alquilo, alquenilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o dos átomos de carbono enlazados para formar parte de un anillo sustituido o no sustituido que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, R" es un radical que contiene uno o más o una combinación de átomos de carbono, germanio, silicio, fósforo o nitrógeno que conecta dos anillos (C5 R'm), o que conecta un anillo (C5 R'm) a M, cuando p=0, x=1, de otro modo "x" siempre es 0, cada Q, que puede ser idéntico o diferente, es un radical alquilo, alquenilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un halógeno o un alcóxido, Q' es un radical alquilideno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, s es 0 o 1, y cuando s es 0, m es 5 y p es 0, 1 o 2 y cuando s es 1, m es 4 y p es 1.

Los catalizadores de metaloceno se usan generalmente con un activador o cocatalizador. Ejemplos que se pueden

mencionar incluyen alumoxano y/o activadores ionizantes iónicos o neutros, o compuestos tales como tetraborato de pentafluorofeniltri(n-butil)amonio o el precursor metaloide bórico de trisperfluorofenilo, que ioniza el compuesto de metaloceno neutro. Compuestos de este tipo se describen en EP 0 570 982, EP 0 520 732, EP 0 495 375, EP 0 426 637, EP 0 500 944, EP 0 277 003, EP 0 277 004, U.S. nº 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197 y 5.241.025, y WO 94/07928.

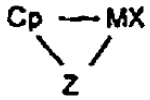
También se pueden usar combinaciones de catalizadores, por ejemplo las descritas en U.S. nº 5.281.679, 4.701.432, 5.124.418, 5.077.255 y 5.183.867.

Otros ejemplos de catalizadores de metaloceno se describen en las Patentes EP 0 593 083, U.S. nº 5.317.036, 4.937.217, 4.912.075, 4.935.397, 4.937.301, 4.914.253, 5.008.228, 5.086.025, 5.147.949, 4.808.561, 4.897.455, 4.701.432, 5.238.892, 5.240.894, 5.332.706, WO 95/10542, WO 95/07939, WO 94/26793 y WO 95/12622.

Preferiblemente, el metaloceno comprende:

A) un soporte inerte,

B) un complejo de un metal de los grupos 4-10 correspondiente a la fórmula:



donde M es un metal de uno de los grupos 4 a 10 de la Tabla Periódica de los Elementos,

Cp es un grupo ligando aniónico,

Z es un resto divalente enlazado a Cp y enlazado a M, que comprende boro o un elemento del grupo 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, y que comprende además nitrógeno, fósforo, azufre u oxígeno;

X es un ligando diénico conjugado neutro que tiene hasta 60 átomos, o un derivado dianiónico, y

C) un cocatalizador iónico capaz de convertir el complejo metálico en un catalizador de polimerización activo.

Ejemplos de cocatalizadores se describen en US nº 5.132.380, 5.153.157, 5.064.802, 5.321.106, 5.721.185 y 5.350.723. También se puede hacer referencia a los complejos descritos en WO 96/28480 y WO 98/27119.

El catalizador se puede usar en forma de un prepolímero preparado de antemano durante un período de prepolimerización a partir de los catalizadores descritos anteriormente. La prepolimerización se puede llevar a cabo mediante cualquier procedimiento, por ejemplo una prepolimerización en un hidrocarburo líquido o en fase gaseosa según un procedimiento discontinuo, semicontinuo o continuo.

El catalizador o el prepolímero se puede introducir en el reactor continuamente o discontinuamente.

Las figuras 1 y 2 describen varias configuraciones de procedimientos/aparatos según la presente invención. D2 y D3 representan respectivamente un recipiente de desgasificación para polvo de polímero.

En su aspecto más amplio, una realización de la presente invención se describe en la figura 1 o la figura 2 en las que el recipiente (D2 o D3) desgasificador para polvo de polímero - que comprende el conducto de recirculación para polvo de polímero (que puede ser RL2 o RL3) - está situado aguas abajo del reactor de polimerización y aguas arriba de la extrusora para polvo de polímero en la que dicho polvo se transforma en pellas.

En la figura 1, el polvo P1 de polímero que se saca del reactor de polimerización de fase gaseosa de lecho fluidizado se introduce en el recipiente D2 desgasificador de polvo de polímero.

En otra realización, que se describe en la figura 2, el conducto de desgasificación comprende dos recipientes desgasificadores de polvo de polímero en serie (D2 y D3), comprendiendo ambos su respectivo conducto de recirculación para polvo de polímero (RL2, RL3).

También será evidente a partir de la figura 2 que RL3 representa una realización de recirculación específica de la presente invención en la que se usan dos silos (el silo D3 afinador y el silo de compensación) en serie; en efecto, la

reintroducción del polvo RL3 de polímero se realiza en cualquier punto aguas arriba del silo D3 desde el que se saca, es decir en otro silo (el silo de compensación) situado aguas arriba.

La figura 2 también describe dos realizaciones adicionales de la presente invención en las que el conducto RL2 de recirculación está conectado directamente a la parte superior del silo D2 y en las que el conducto RL3 de recirculación está conectado aguas arriba del silo D3 a través de un filtro de bolsa.

La figura 2 también describe un procedimiento integrado según la presente invención en el que un polvo de polímero se saca de un reactor de polimerización, se introduce en al menos un recipiente desgasificador y a continuación se introduce en una extrusora en la que el polvo se transforma en pellas; en donde el recipiente desgasificador comprende el concepto de recirculación de polvo de polímero de la presente invención.

Según una realización particular, la sucesión de desgasificadores descrita en la figura 2 comprende un desgasificador primario (D1 - también conocido como vaporizador rápido), un desgasificador secundario (D2) y un afinador (D3) en serie. La figura 2 también describe el uso de gas (G2 y G3) de separación por arrastre tanto para D2 como para D3. Según otra realización no mostrada en la figura, el silo de compensación también puede estar integrado en paralelo con la sucesión de desgasificadores en lugar de estar situado en serie; en esta realización, el principio de recirculación de la presente invención también se aplica preferentemente a dicho silo de compensación que, para el propósito de la presente invención y las reivindicaciones adjuntas, también se considerará un recipiente desgasificador.

REIVINDICACIONES

1. Recipiente para polvo de polímero que comprende:

- un silo que comprende un cilindro vertical principal y una tolva en el fondo del cilindro,

- un polvo de polímero que ocupa todo el volumen de la tolva y al menos una parte del volumen del cilindro,

- un tubo de entrada al silo para polvo de polímero conectado al silo a una altura situada por encima del polvo de polímero, preferiblemente conectado al techo del silo, y

- un tubo de salida de la tolva para polvo de polímero conectado a la tolva, preferiblemente conectado al fondo de la tolva,

caracterizado porque el tubo de salida de la tolva para polvo de polímero también está conectado al silo en una posición por encima del polvo de polímero para recircular una parte del polvo de polímero dentro del silo.

2. Procedimiento para hacer funcionar un recipiente para polvo de polímero que comprende

- un silo que comprende un cilindro vertical principal y una tolva en el fondo del cilindro,

- un polvo de polímero que ocupa todo el volumen de la tolva y al menos una parte del volumen del cilindro,

- un tubo de entrada al silo para polvo de polímero conectado al silo a una altura situada por encima del polvo de polímero, preferiblemente conectado al techo del silo, y

- un tubo de salida de la tolva para polvo de polímero conectado a la tolva, preferiblemente conectado al fondo de la tolva,

caracterizado porque al menos una parte del polvo de polímero que se saca de la tolva se recircula a través del tubo de salida de la tolva para polvo de polímero hasta una posición aguas arriba del silo o al silo a una altura situada por encima del polvo de polímero, preferiblemente situada en la parte superior del silo.

3. Procedimiento o recipiente para polvo de polímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el tamaño de partícula promedio ("medio") del polvo de polímero es menor de 2.000, preferiblemente comprendido entre 200 y 1.800, más preferiblemente comprendido entre 500 y 900 micras.

4. Procedimiento o recipiente para polvo de polímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las propiedades de flujo del polvo de polímero se caracterizan por una relación de fluidez de menos de 6, preferiblemente menos de 4, y más preferiblemente menos de 2, según se mide de acuerdo con ASTM D 6773-02.

5. Procedimiento o recipiente para polvo de polímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polvo de polímero que se introduce en el silo comprende hidrocarburos residuales en una cantidad de 0,01 a 25% en peso, por ejemplo de 0,05 a 10% en peso, del uno o más hidrocarburos que tienen de 3 a 10 átomos de carbono.

6. Procedimiento o recipiente para polvo de polímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el tubo de salida de la tolva para polvo de polímero se divide en un tubo de salida principal para polvo de polímero y al menos un tubo de derivación secundario para polvo de polímero, es decir el tubo de recirculación para polvo de polímero.

7. Procedimiento o recipiente para polvo de polímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el recipiente para polvo de polímero es un recipiente desgasificador para polvo de polímero.

8. Procedimiento o recipiente para polvo de polímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el silo contiene al menos 20 metros cúbicos de polvo de polímero.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la velocidad de recirculación del polvo de polímero está comprendida entre 1 y 30 por ciento por hora del polvo de polímero presente en el silo, preferiblemente entre 5 y 20, más preferiblemente entre 8 y 16.

10. Procedimiento para hacer funcionar un recipiente desgasificador para polvo de polímero usado en un

procedimiento de polimerización continuo en el que

- dicho recipiente de desgasificación está situado aguas abajo de un reactor de polimerización,

- dicho recipiente de desgasificación está situado aguas arriba de una extrusora para polvo de polímero, y

- dicha extrusora para polvo de polímero se para, y

en donde dicho recipiente de desgasificación comprende además

- un silo que comprende un cilindro vertical principal y una tolva en el fondo del cilindro,

- un polvo de polímero que ocupa todo el volumen de la tolva y al menos una parte del volumen del cilindro,

- un tubo de entrada al silo para polvo de polímero conectado al silo a una altura situada por encima del polvo de polímero, preferiblemente conectado al techo del silo, y

- un tubo de salida de la tolva para polvo de polímero conectado a la tolva, preferiblemente conectado al fondo de la tolva,

caracterizado porque al menos una parte del polvo de polímero que se saca de la tolva se recircula a través del tubo de salida de la tolva para polvo de polímero hasta una posición aguas arriba del silo o al silo a una altura situada por encima del polvo de polímero, preferiblemente situada en el techo del silo.

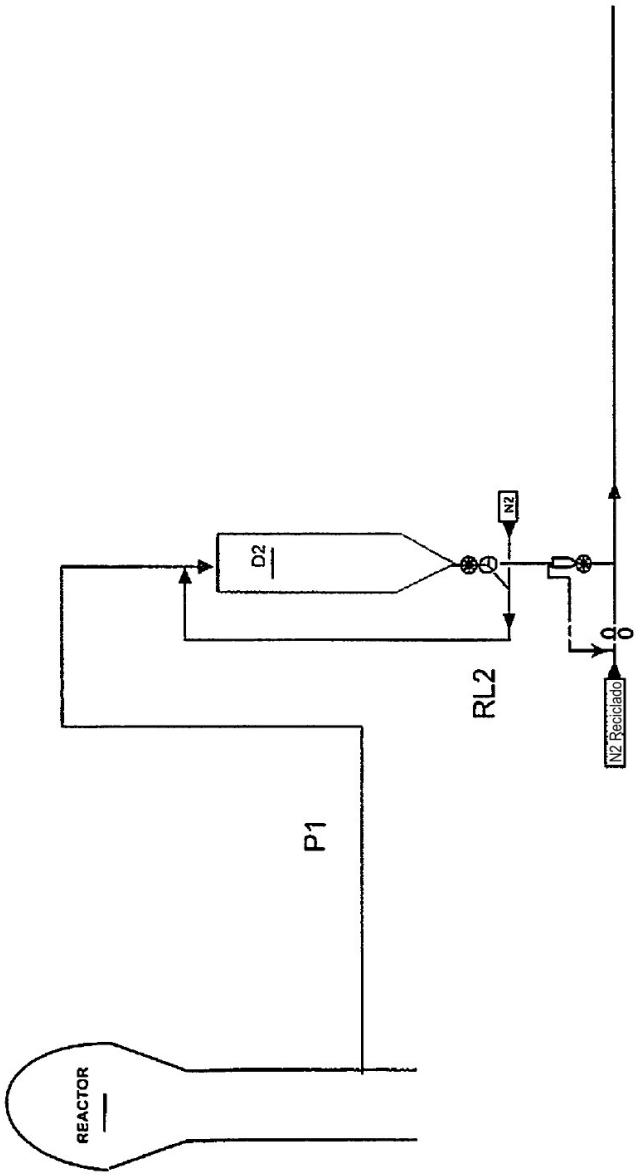


Figura 1

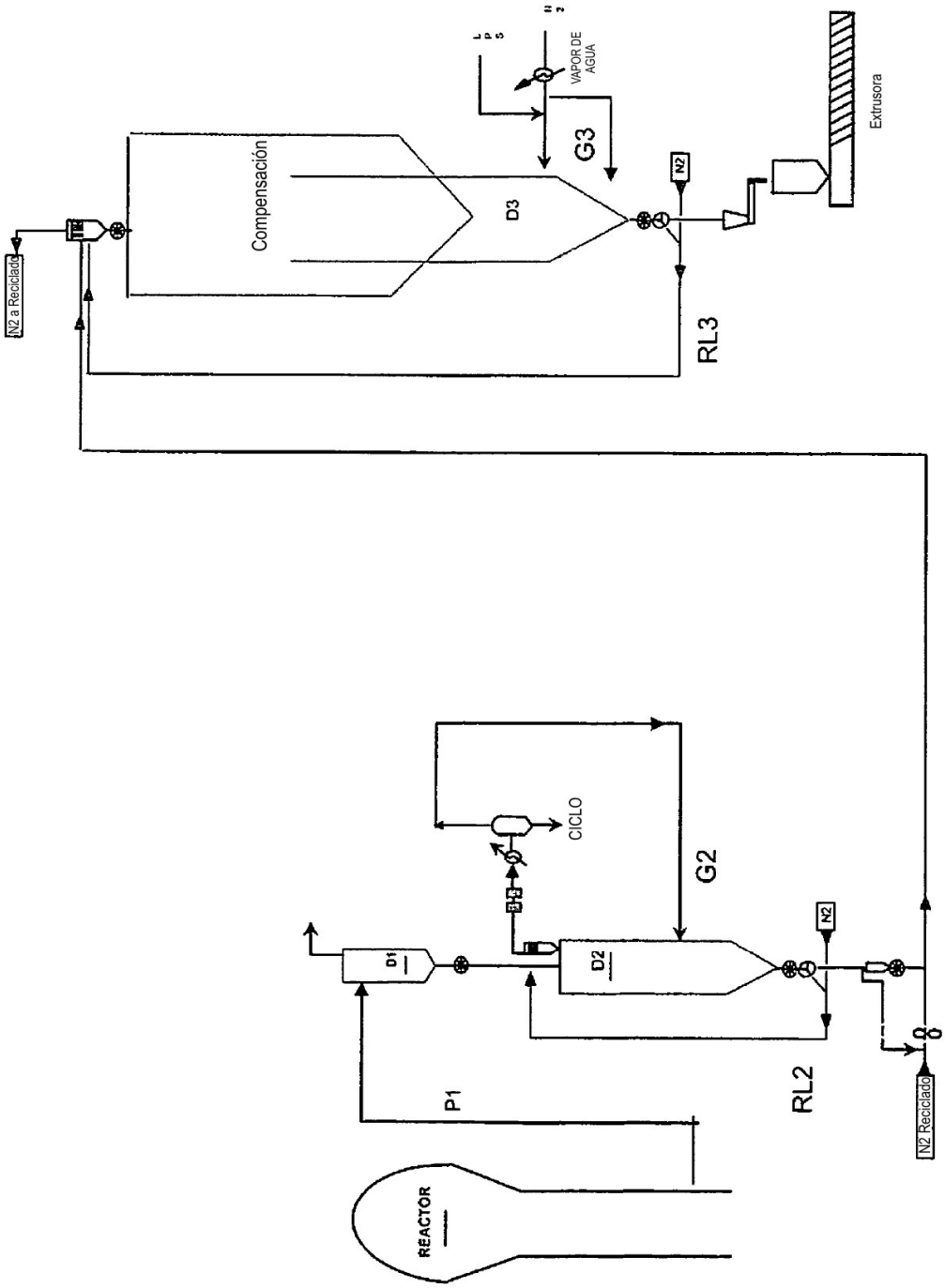

N2 a Reciclado
Compensación
D3
G3
VAPOR DE AGUA
N2
Extrusora
RL3
CICLO
G2
D1
D2
N2
P1
RL2
N2 Reciclado
REACTOR

Figura 2