

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 542**

51 Int. Cl.:

**B01J 8/00** (2006.01)

**B01J 8/24** (2006.01)

**B01J 19/26** (2006.01)

**C08F 10/00** (2006.01)

**C08F 2/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.01.2009 E 09704076 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.09.2014 EP 2249957**

54 Título: **Método para la polimerización en fase gaseosa**

30 Prioridad:

**24.01.2008 US 23298 P**

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

**26.12.2014**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)  
2040 Dow Center  
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**LIPP, CHARLES;  
DENTON, DAVID y  
GERTNER, BRUCE**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 525 542 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**

Método para la polimerización en fase gaseosa

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a métodos de producción de polímeros con una distribución específica del tamaño de partículas. Las realizaciones también se refieren a composiciones que contienen polímeros producidos por los métodos descritos.

**Antecedentes**

10 Los catalizadores en forma líquida se han usado para producir polímeros para controlar propiedades tales como la distribución del tamaño de partículas y la fluidez. Los ejemplos de catalizadores líquidos incluyen, pero no se limitan a catalizadores metalocenos y catalizadores Ziegler-Natta. Otros catalizadores líquidos incluyen catalizadores que incorporan metales de transición - metales del grupo IV, V y VI - que tienen al menos un ligando unido por enlace  $\pi$ .

15 Los catalizadores se inyectan como una alimentación líquida en una reacción de polimerización para obtener un mejor control de la reacción, optimizar la termodinámica de la reacción y controlar la distribución del tamaño de partículas (DTP) de los polímeros. La DTP afecta a las propiedades del polímero tales como características de flujo de las partículas de polímero, la carga de negro de humo de los polímeros, la capacidad de purgar las partículas de polímero, el grado de segregación en el empaquetamiento del polímero, la cantidad de material de desecho generada, y la consistencia general del polímero. Además, las colas de producción, las partículas finas y demasiado grandes, representan material desperdiciado en la producción de los polímeros.

20 El tamaño de partículas tradicionalmente se ha controlado por métodos mecánicos tales como el tamizado. Estos métodos en general se llevan a cabo después de haber retirado los polímeros del reactor de polimerización.

La patente de EE.UU. n° 5.317.036 (Brady, III, et al.) describe la polimerización en fase gaseosa de olefinas usando catalizadores líquidos. La patente de EE.UU. n° 5.693.727 (Goode, et al.) describe el control de la DTP mediante la pulverización de catalizadores líquidos en una zona que es pobre en partículas de polímero.

25 El documento WO-A-98/37101 describe el uso de una boquilla efervescente para suministrar catalizador líquido a un sistema de polimerización en fase gaseosa.

El documento GB-A-2.274.110 describe un sistema para suministrar un catalizador en polvo a un reactor de polimerización en fase gaseosa.

El documento WO-A-02/087776 describe una boquilla para dispositivos distribuidores de una sustancia líquida de crecimiento de gránulos en granuladores de lecho fluido.

30 El documento US-A-5.037.616 describe un dispositivo para inyección de una materia prima hidrocarbonada en un reactor de craqueo catalítico.

35 El documento JP 61207402 describe una operación larga estable de la polimerización en fase de vapor de una olefina, mezclando una suspensión formada por dispersión de un componente catalizador sólido en un medio hidrocarbonado inerte con un vehículo gaseoso, e inyectando la mezcla resultante en un tanque de polimerización en condiciones especificadas.

Los procedimientos descritos previamente controlan el tamaño de partículas permitiendo un periodo de tiempo corto para que las gotas del catalizador líquido se dispersen en la fase gaseosa antes de ponerse en contacto con el lecho de fluidización de polímero, usando un gas de purga para desviar las partículas de polímero de la corriente de catalizador de entrada.

**40 Resumen**

Se describe un método para producir un polímero en un reactor de polimerización en fase gaseosa con al menos una boquilla de inyección de catalizador, comprendiendo dicho método:

proporcionar una boquilla de inyección de catalizador (200) que comprende:

un tubo exterior (202) con un extremo abierto;

45 una punta de la boquilla (212) con un diámetro conectado al extremo abierto del tubo exterior;

un orificio (211) conectado a la punta de la boquilla en el interior del tubo exterior;

una zona de mezclamiento interna (220) conectada al orificio en el interior del tubo exterior;

un tubo interior (204) que reside dentro del tubo exterior que además comprende un extremo abierto conectado a la

zona de mezclamiento interna;

5 alimentar al menos un monómero en el reactor de polimerización de fase gaseosa, inyectar al menos un catalizador líquido con un gas de pulverización a través de al menos una boquilla de inyección de catalizador (200) al reactor de polimerización, en donde el tubo exterior (202) lleva el gas de pulverización y el tubo interior (204) lleva el catalizador líquido, en donde la relación de flujo de gas de pulverización a alimentación de catalizador líquido es de 0,05 a 10,

donde la inyección de al menos un catalizador líquido en las condiciones de polimerización en fase gaseosa inicia una reacción de polimerización con al menos un monómero,

donde el al menos un catalizador líquido se selecciona del grupo que comprende un catalizador líquido, un catalizador basado en suspensión, y una combinación de los mismos; y

10 en donde están optimizadas la longitud de la zona de mezclamiento interna (220) a lo largo de un canal de flujo y la distancia entre el extremo próximo del tubo interior (204) y el principio del orificio (211), de modo que no se forma un régimen de flujo de dos fases uniforme, en estado estacionario, entre el gas de pulverización y al menos una alimentación de catalizador líquido en la zona de mezclamiento interna (220) con dicha relación de flujo de gas de pulverización a alimentación de catalizador líquido de 0,05 a 10.

### 15 **Breve descripción de los dibujos**

El compendio anterior, así como la siguiente descripción detallada, se entenderán mejor cuando se lean conjuntamente con los dibujos adjuntos. Debe entenderse, no obstante, que la invención no está limitada a las disposiciones e instrumentalidades precisas mostradas. Los componentes en los dibujos no están necesariamente a escala, estando puesto el énfasis por el contrario en ilustrar con claridad los principios de la presente invención. Además, en los dibujos, los números de referencia similares designan partes correspondientes en todas las diversas vistas.

La figura 1 ilustra una polimerización simplificada con un sistema de inyección de catalizador líquido.

La figura 2 ilustra los diferentes elementos de una realización de la boquilla de inyección de catalizador.

25 La figura 3 ilustra patrones de pulverización obtenidos por diferentes boquillas de inyección de catalizador, incluyendo boquillas de las realizaciones.

La figura 4 ilustra un diagrama de flujo de un método de realización para producir uno o más polímeros.

La figura 5 es una gráfica que ilustra el cambio en el tipo de boquilla y las condiciones del procedimiento en la relación D del polímero resultante.

30 La figura 6 es una gráfica que ilustra el efecto del cambio en el tipo de boquilla y las condiciones del procedimiento en el tamaño medio de partículas (TMP) del polímero resultante.

La figura 7 es una gráfica que ilustra el efecto del cambio en el tipo de boquilla y las condiciones del procedimiento en D50 del polímero resultante.

La figura 8 es una gráfica que ilustra el efecto del cambio en el tipo de boquilla y las condiciones del procedimiento en la formación de aglomerado (Aglom.) en el polímero resultante.

### 35 **Descripción detallada**

La siguiente discusión se presenta para permitir que una persona experta en la técnica haga y use las composiciones y métodos descritos. Los principios generales descritos se pueden aplicar a realizaciones y aplicaciones distintas de las detalladas, sin salirse del alcance de las composiciones y métodos descritos. Las composiciones y métodos descritos no se pretende que estén limitados a las realizaciones mostradas, sino que deben estar de acuerdo con el alcance más amplio en consonancia con los principios y características descritas.

45 Las boquillas de las realizaciones están diseñadas para producir un polímero con una distribución del tamaño de partículas sustancialmente estrecha en un reactor de polimerización en fase gaseosa en condiciones normales de procesamiento en fase gaseosa. Los métodos de realización usan las boquillas de la realización para producir un polímero con una distribución del tamaño de partículas sustancialmente estrecha en un reactor de polimerización en fase gaseosa. Las composiciones de polímeros de las realizaciones se hacen usando las boquillas de las realizaciones en un reactor de polimerización en fase gaseosa en condiciones de polimerización en fase gaseosa.

50 La expresión "distribución del tamaño de partículas" (DTP) se refiere al intervalo total del tamaño de partículas (de gruesas a finas). El término "boquilla" se refiere a un dispositivo mecánico diseñado para controlar las características de flujo de un fluido. La expresión "características de flujo de un fluido" se refiere a las propiedades de un fluido en el que influye el régimen de flujo. Un ejemplo de un régimen de flujo es flujo disperso, que se refiere a un régimen de flujo de fluido multifásico caracterizado por una fase gaseosa que está distribuida por una fase líquida. El término

"polímero" se refiere a macromoléculas elastómeras que comprenden cadenas largas de átomos unidos por enlaces químicos. Los átomos en la cadena larga pueden ser carbono, hidrógeno, oxígeno o silicio. El término "olefina" se refiere a un alqueno, que se distingue por tener al menos un doble enlace en su estructura. Una "α-olefina" o "1-olefina" se refiere específicamente a alquenos con al menos un doble enlace entre el primer y el segundo átomos de carbono del compuesto.

Las realizaciones descritas mejoran la operatividad y estabilidad de una reacción de polimerización en fase gaseosa frente a métodos y medios descritos en la técnica anterior. Algunas realizaciones proporcionan una boquilla que reduce la variabilidad de los flujos del catalizador líquido y gas de pulverización, y estabiliza la caída de presión de la boquilla de catalizador. La posición de la salida del tubo de soporte respecto a la punta de la boquilla de inyección es crítica para proporcionar control y estabilidad a la boquilla de inyección de catalizador, un hecho no reconocido en la técnica anterior. Esta estabilidad permite un mayor control de la relación de gas de pulverización:alimentación de catalizador líquido, produciendo así potencialmente una DTP del producto polimérico más estrecha. Una DTP del producto polimérico más estrecha produce menos desperdicio limitando la formación de partículas finas y demasiado grandes después de que el catalizador salga de la zona pobre en partículas. Algunas realizaciones proporcionan un método para producir productos poliméricos con una DTP del producto polimérico más estrecha de lo que se puede producir mediante la técnica anterior.

La figura 1 ilustra una polimerización simplificada con un sistema de inyección de catalizador líquido 100. El sistema 100 se puede usar para fabricar uno o más polímeros de un modo continuo o discontinuo. En algunas realizaciones, el sistema 100 incluye un reactor de polimerización 102, una boquilla de inyección de catalizador 104, una fuente de gas de pulverización 106, un depósito de almacenamiento de catalizador líquido 108, un pitómetro 110 y un caudalímetro de líquido 112. Los elementos dentro del sistema 100 están conectados usando conductos de alimentación. Los ejemplos de conductos de alimentación son bien conocidos en la técnica e incluyen, pero no se limitan a tuberías, tubos y tuberías resistentes a la presión. Los conductos de alimentación pueden comprender además una o más válvulas, separadores de gas, ventilaciones y otros componentes de tuberías conocidos en la técnica.

Los ejemplos de reactores de polimerización 102 incluyen, pero no se limitan a un reactor continuo de tanque agitado (CSTR), un reactor de flujo pistón (PFR), y un reactor tubular. En algunas realizaciones, el reactor de polimerización 102 es un reactor de polimerización en fase gaseosa. En dichas realizaciones, el reactor de polimerización 102 puede ser un reactor de lecho fluido en fase gaseosa. El reactor de polimerización 102 también puede incluir al menos un mezclador de alimentación, distribuidor o conexión de boquilla donde un componente de la alimentación debe ser dispersado uniformemente en la mezcla dentro del reactor de polimerización 102.

El procedimiento de fabricación de los polímeros usando el sistema 100 incluye la adición de al menos un monómero en el reactor de polimerización 102 y la extracción de un producto polimérico del reactor de polimerización 102. En algunas realizaciones, se pueden inyectar componentes adicionales en el reactor de polimerización 102 para afectar al procedimiento de polimerización. Los monómeros y componentes adicionales se añaden usando uno o más tubos de entrada presentes en el reactor de polimerización 102. El producto polimérico se extrae del reactor de polimerización 102 por una o más salidas presentes en el reactor de polimerización 102.

Se usa una alimentación de catalizador líquido como parte del procedimiento de fabricación de polímeros en el sistema 100. La alimentación de catalizador líquido se inyecta en el reactor de polimerización 102 usando una boquilla de inyección de catalizador 104. En algunas realizaciones, el reactor de polimerización 102 puede tener más de una boquilla similar a la boquilla de inyección de catalizador 104, para inyectar una o más alimentaciones de catalizador. La boquilla de inyección de catalizador 104 puede estar construida a partir de materiales inertes para el procedimiento, tales como acero inoxidable 316 o MONEL™ (Specialty Metals Corp.; New Hartford, NY). En algunas realizaciones, la boquilla de inyección de catalizador 104 está configurada para manipular una alimentación de catalizador líquido inyectada con ayuda de un gas de pulverización. Una mezcla de alimentación de catalizador líquido y gas de pulverización se puede denominar "alimentación de catalizador líquido asistida por gas". En dichas realizaciones, la boquilla de inyección de catalizador 104 puede tener un diseño de tipo doble tubo. En algunas realizaciones, la longitud de la boquilla de inyección de catalizador 104 puede tener una relación respecto al diámetro del reactor de polimerización 102 de aproximadamente 1:4. En algunas otras realizaciones, la longitud de la boquilla de inyección de catalizador 104 puede tener una relación predefinida respecto al diámetro de su orificio de salida.

En dichas realizaciones donde se incluye un gas de pulverización, el gas de pulverización se proporciona a la boquilla de inyección de catalizador 104 a partir de una fuente de gas de pulverización 106, que es una instalación de almacenamiento para el gas de pulverización. Los ejemplos de la fuente de gas de pulverización 106 incluyen, pero no se limitan a cilindros, cartuchos, depósitos de almacenamiento y contenedores criogénicos. En algunas realizaciones, el pitómetro 110 está unido al conducto de alimentación que lleva el gas de pulverización desde la fuente de gas de pulverización 106 a la boquilla de inyección de catalizador 104 para medir el caudal del gas de pulverización a la boquilla de inyección de catalizador 104.

En algunas realizaciones, la alimentación de catalizador líquido se proporciona a la boquilla de inyección de catalizador 104 desde un depósito de almacenamiento de catalizador líquido 108, que es un recipiente capaz de

- descargar un líquido a presión. En algunas realizaciones, el depósito de almacenamiento de catalizador líquido 108 comprende una bomba con uno o más amortiguadores de pulsos para minimizar la variabilidad en la velocidad de alimentación instantánea. Los ejemplos de depósito de almacenamiento de catalizador líquido 108 incluyen, pero no se limitan a reactores de presión, depósitos de fluidización, depósitos de almacenamiento, cilindros, cámaras de presión y tolvas. En algunas realizaciones, el caudalímetro de líquido 112 está unido al conducto de alimentación que lleva la alimentación de catalizador líquido a la boquilla de inyección de catalizador 104 y se usa para medir el caudal de la alimentación de fluido. Los ejemplos de caudalímetro de líquido 112 incluyen, pero no se limitan a tubos Venturi, tubos de Pitot, placas perforadas, caudalímetros de vórtex, caudalímetros magnéticos y caudalímetros tipo Coriolis.
- 5 El procedimiento de fabricación de polímeros usando el sistema 100 incluye añadir al menos un componente monómero en el reactor de polimerización 102. Los monómeros se añaden usando uno o más tubos de entrada presentes en el reactor de polimerización 102. Los ejemplos de los monómeros incluyen, pero no se limitan a  $\alpha$ -olefinas de C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, tales como etileno y propileno, y dienos de C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, tales como ciclopentadieno, etiliden-norborneno, etiliden-norbornadieno, estireno y butadieno.
- 15 El procedimiento de fabricación de polímeros usando el sistema 100 incluye inyectar al menos una alimentación de catalizador líquido en el reactor de polimerización 102. Los ejemplos de la alimentación de catalizador líquido pueden incluir, por ejemplo, un catalizador soportado sobre sólido tal como un catalizador sólido disperso, un catalizador sólido granular y un catalizador de geometría restringida no soportado. En algunas realizaciones, se usa gas de pulverización para transportar y aspirar la alimentación de catalizador líquido. Los ejemplos del gas de pulverización pueden incluir, pero no se limitan a nitrógeno, gases nobles tales como argón y helio, propileno y CO<sub>2</sub> supercrítico.
- 20 En algunas realizaciones, también se puede añadir al menos un aditivo al reactor de polimerización 102. En dichas realizaciones, el aditivo puede ser un "auxiliar de aglomeración". La expresión "auxiliar de aglomeración" como se usa se refiere a cualquier aditivo que inhibe que las partículas de polímero se peguen entre sí. Los ejemplos de los auxiliares de aglomeración incluyen, pero no se limita a sílice, talco y negro de humo. La cantidad de negro de humo añadida puede estar en el intervalo de 2,3 kilogramos a 15,9 kilogramos (5 libras a 35 libras) de negro de humo por cien partes de polímero.
- 25 En algunas realizaciones, también se puede añadir al menos un disolvente al reactor de polimerización 102. Los ejemplos de disolventes incluyen, pero no se limitan a metanol, acetona y n-heptano.
- 30 Después de la inyección de la alimentación de catalizador líquido por la boquilla de inyección de catalizador 104 en el reactor de polimerización 102, el al menos un monómero en condiciones de polimerización en fase gaseosa, se pone en contacto con el catalizador líquido y polimeriza, produciendo un polímero resultante. En algunas realizaciones, el polímero puede estar compuesto de homopolímeros tales como un polímero basado en etileno o un polímero basado en propileno. En otras realizaciones, el polímero puede estar compuesto de un interpolímero de uno o más monómeros diferentes tales como olefinas y dienos. En algunas de dichas realizaciones, el polímero puede ser un caucho EPDM. En otras realizaciones, el polímero puede comprender aproximadamente 4,5 por ciento en peso de etiliden-norborneno y aproximadamente 69 por ciento en peso de polímero de etileno basado en el peso total del polímero. En dichas realizaciones, la viscosidad del polímero puede ser aproximadamente 85 unidades Mooney. En otra realización, la composición del polímero es un interpolímero compuesto de 20 a 95 por ciento en peso de etileno o propileno y hasta 10 por ciento en peso de monómero dieno, basado en el peso total del polímero.
- 35 La figura 2 ilustra una realización de una boquilla de inyección de catalizador 104 usada en el sistema 100. Una boquilla de inyección de catalizador 200 está compuesta de un tubo exterior 202, un tubo interior 204, espacio anular 205, uno o más piezas de centrado 206, una cámara de mezclamiento interna 208, una zona de mezclamiento 210, un orificio 211, y una punta de la boquilla 212.
- 40 Como se ha descrito previamente, se pueden usar realizaciones de una boquilla de inyección de catalizador 104 para inyectar el catalizador líquido en el reactor de polimerización 102. En diferentes realizaciones, la alimentación de catalizador líquido asistida por gas puede comprender al menos un catalizador líquido y un gas de pulverización. Los ejemplos de tipos de catalizadores líquidos incluyen, pero no se limitan a catalizadores líquidos y catalizadores basados en suspensiones. Los ejemplos del catalizador líquido pueden incluir un catalizador metaloceno y un catalizador de tipo Ziegler-Natta. Los ejemplos del gas de pulverización pueden incluir, pero no se limitan a nitrógeno, gases nobles tales como argón y helio, propileno y CO<sub>2</sub> supercrítico.
- 45 El catalizador líquido se alimenta en la boquilla de inyección de catalizador 200 y se mezcla con un gas de pulverización en una relación específica. La relación del gas de pulverización a la alimentación de catalizador líquido, o la relación de gas de pulverización:catalizador líquido es de 0,05 a 10, y preferiblemente es de 0,1 a 2. El tubo exterior 202 lleva el gas de pulverización y el tubo interior 204 lleva la alimentación de catalizador líquido. El gas de pulverización y la alimentación de catalizador líquido se mezclan en la cámara de mezclamiento interna 208, después se mezclan y comprimen juntos en la zona de mezclamiento 210 antes de ser aspirados en el reactor de polimerización 102 por el orificio 211. El flujo de líquido en el tubo interior 204 puede presentar flujo anular en algunas realizaciones. En algunas realizaciones, o el tubo exterior 202 o el tubo interior 204, o ambos, pueden estar
- 50
- 55

hechos de acero inoxidable 316.

En algunas realizaciones, el tubo exterior 202 y el tubo interior 204 pueden ser concéntricos. En algunas realizaciones, el diámetro del tubo exterior 202 puede estar relacionado con el diámetro del tubo interior 204 para formar un espacio anular 205 entre el tubo exterior 202 y el tubo interior 204. En dichas realizaciones, el gas de pulverización fluye en el espacio anular 205 entre el tubo exterior 202 y el tubo interior 204. En algunas realizaciones, el tubo exterior 202 tiene un diámetro de 2,5 milímetros (0,1 pulgadas) a 12,7 milímetros (0,5 pulgadas). En algunas realizaciones, el tubo exterior 202 es de 6,4 milímetros (0,25 pulgadas). En algunas realizaciones, el tubo interior 204 tiene un diámetro de 1,3 milímetros (0,05 pulgadas) a 6,4 milímetros (0,25 pulgadas). En algunas realizaciones, el diámetro del tubo interior 204 es aproximadamente 3,2 milímetros (0,125 pulgadas). En algunas realizaciones, la pared de cada tubo tiene un grosor de aproximadamente 0,7 milímetros (0,028 pulgadas). En algunas realizaciones, la relación del diámetro del tubo exterior 202 al tubo interior 204 es de 1,5 a 3, y preferiblemente es aproximadamente 2.

Las realizaciones de la boquilla de inyección de catalizador 200 pueden incluir un tubo interior 204 soportado por al menos una pieza de centrado 206. La pieza de centrado 206 puede estar hecha de materiales que incluyen, pero no se limitan a cobre, hierro, plata o plástico. El extremo del tubo interior 204 próximo a la boquilla de inyección de catalizador 200, está conectado a la cámara de mezclamiento interna 208.

La cámara de mezclamiento interna 208 permite el mezclamiento turbulento del gas de pulverización y la alimentación de catalizador líquido cuando los dos flujos separados se combinan repentinamente. En algunas realizaciones, la longitud a lo largo del canal de flujo de la cámara de mezclamiento interna 208 puede estar en el intervalo de 6,4 milímetros (0,25 pulgadas) a 25,4 milímetros (1 pulgada), y preferiblemente es aproximadamente 12,7 milímetros (0,5 pulgadas).

La cámara de mezclamiento interna 208 está conectada con el punto de mezclamiento 210. El punto de mezclamiento 210 es donde la mezcla del gas de pulverización y la alimentación de catalizador líquido procedentes de la cámara de mezclamiento interna 208 pasa a través de un área restringida, se comprime y combina en una alimentación de catalizador líquido asistida por gas. El punto de mezclamiento 210 está próximo a la punta de la boquilla 212.

Las boquillas de inyección de catalizador de la realización evitan que se forme un régimen de flujo de dos fases de gas/líquido diluido uniforme dentro de la alimentación de catalizador líquido asistida por gas. La formación de un régimen de flujo de dos fases de gas/líquido diluido uniforme produce una mayor variabilidad de la relación de líquido a gas que es inyectada en el reactor de polimerización 102. La variabilidad en la mezcla de líquido a gas se debe a un efecto de "pulsación" que se produce en sistemas de dos fases, en especial en sistemas de gas/líquido. La pulsación se produce con el líquido del flujo de dos fases que se adhiere a la pared del tubo por contacto y condensación. En un sistema de dos fases, se forma una capa de líquido en las paredes del tubo mientras que la fase gaseosa continúa constante. Finalmente, se acumula suficiente líquido para superar los efectos del flujo de gas y son empujados juntos por el efecto de la gravedad. A medida que se acumula el líquido, el flujo de gas queda obstaculizado. El flujo de gas tiene que trabajar para mover el líquido condensado al lado para que así pueda continuar atravesando el tubo. A medida que el gas pierde energía empujando el líquido condensado, la presión del gas disminuye y se reduce la velocidad. Al disminuir la energía y velocidad del gas, el líquido condensado se mueve de vuelta a su posición. El efecto de pulsación es del gas empujando el líquido fuera del flujo de gas y el líquido volviendo al camino del flujo de gas. Además, a medida que el gas vehículo pierde energía y aumenta la caída de presión, más fluidos arrastrados en el gas son expulsados y se acumulan en la fase líquida, exacerbando más el problema.

Las boquillas de inyección de catalizador de las realizaciones evitan que se formen estas condiciones, separando la alimentación de catalizador líquido del gas de pulverización hasta que es necesario combinarlos entre sí para realizar la aspiración a través del orificio 211 al reactor de polimerización 102. Manteniendo las dos alimentaciones separadas hasta un punto de mezclamiento necesario, se evita que se forme una fase líquida en las paredes del tubo exterior 202 que obstaculizaría el avance del gas de pulverización llevando la alimentación de catalizador líquido. Puesto que el gas de pulverización en las boquillas de las realizaciones no tiene que trabajar contra un líquido que condensa, como lo haría como se ha descrito previamente, no se forma un efecto de pulso sistémico. Puesto que no se forma un pulso en las boquillas de las realizaciones, se puede mantener tanto un flujo constante del gas de pulverización como un mejor control de las relaciones de gas a alimentación de líquido. Adicionalmente, puesto que el gas de pulverización en las boquillas de las realizaciones no tiene que trabajar continuamente contra un condensado líquido, se puede usar menos gas para realizar la aspiración del catalizador líquido del que sería necesario en condiciones similares en una boquilla de la técnica anterior. El flujo constante y el mejor control de la alimentación de catalizador dan como resultado una menor relación de gas a líquido necesaria. Estas propiedades afectan a la distribución del tamaño de gotas de la alimentación de catalizador líquido dentro de la alimentación de catalizador líquido asistida por gas introducida en el reactor de polimerización 102, así como a la conservación del gas de pulverización.

La longitud sumada de la cámara de mezclamiento interna 208 y la zona de mezclamiento 210 a lo largo del canal de flujo, que forman juntas una zona de mezclamiento interna 220, está optimizada para evitar el desarrollo de un

régimen de flujo pulsátil antes de la inyección del componente catalítico al reactor de polimerización 102. Un régimen de flujo pulsátil sistémico se evita debido a que la distancia entre el extremo próximo del tubo interior 204 y el inicio del orificio 211 a las velocidades de alimentación de la alimentación de catalizador líquido y el gas de pulverización, no permite la formación de un régimen de flujo de dos fases (es decir, gas y líquido) uniforme, en estado estacionario. Como se ha expuesto previamente, la relación del gas de pulverización a la alimentación de catalizador líquido, o la relación de gas de pulverización:catalizador líquido, es de 0,05 a 10. Esta relación de alimentaciones con esta estructura de la boquilla de inyección de catalizador 200 evita la formación de flujo pulsátil sistémico.

La distancia del punto de mezclamiento 210 hacia el extremo próximo del tubo interior 204 se controla para reducir la variabilidad del flujo de la mezcla del gas de pulverización y el catalizador líquido, actuando como un amortiguador de flujo. La distancia entre el inicio de la cámara de mezclamiento interna 208 (en el extremo próximo del tubo interior 204) y el extremo del punto de mezclamiento 210 (a la entrada del orificio 211), que refleja la longitud de la zona de mezclamiento interna 220 a lo largo del canal de flujo, es de 38,1 milímetros (1,5 pulgadas), y preferiblemente es aproximadamente 25,4 milímetros (1,0 pulgada).

El orificio 211 y la punta de la boquilla 212 forman una abertura en el extremo de la boquilla de inyección de catalizador 200 por la cual se introduce la alimentación al reactor de polimerización 102. En algunas realizaciones, el tamaño de la punta de la boquilla 212 es de 1,65 milímetros (0,065 pulgadas) de diámetro. En algunas realizaciones, la longitud del orificio 211 al diámetro de la punta de la boquilla 212 está en el intervalo de 500:1 a 0,1:1.

En algunas realizaciones, el orificio 211 y la punta de la boquilla 212 permiten la pulverización de la alimentación de catalizador. La velocidad relativa de la alimentación de catalizador líquido en el tubo interior 204 y el caudal de descarga de la punta de la boquilla 212 son controlados para lograr una distribución del tamaño de gotas objetivo de la alimentación de catalizador líquido. La velocidad del gas de pulverización influye en el tamaño de la zona pobre en partículas en la punta de la boquilla 212. En algunas realizaciones, la alimentación de catalizador líquido que fluye a través de la punta de la boquilla 212 puede presentar flujo disperso.

Las boquillas de inyección de catalizador de las realizaciones son independientes del tipo de alimentación de catalizador líquido. Las realizaciones tales como la boquilla de inyección de catalizador 200 reducen las pulsaciones en la alimentación de catalizador líquido inyectada, y por lo tanto proporcionan un mejor control sobre la presión del flujo de alimentación en el reactor de polimerización 102.

Las boquillas de inyección de catalizador de las realizaciones proporcionan una distribución del tamaño de gotas sustancialmente estrecha de la alimentación de catalizador líquido inyectada, lo que a su vez, se refleja en la distribución del tamaño de partículas del polímero resultante. La distribución estrecha del tamaño de gotas de la alimentación de catalizador líquido produce una reducción en la formación de aglomerados y partículas finas.

En algunas realizaciones, la boquilla de inyección de catalizador 200 tiene una relación de la presión corriente arriba a la presión corriente abajo (conocida también como "caída de presión") en el intervalo de 1,05:1 a 2:1, y preferiblemente de 1,2:1 a 1,5:1. La expresión "presión corriente arriba" se refiere a la presión en el punto de mezclamiento 210 y la expresión "presión corriente abajo" se refiere a la presión en el reactor de polimerización 102.

Una distribución del tamaño de gotas controlada de la alimentación de catalizador líquido en la alimentación de catalizador líquido asistida por gas, produce una relación D sustancialmente estrecha del polímero de olefina friable producido dentro del reactor de polimerización 102. La expresión "relación D" se refiere a la DTP media de masa no filtrada de la composición de polímero de olefina. Cuanto más cerca está la relación D de cero, más estrecho es el intervalo de la DTP. La relación D se define como:

$$\text{Relación D} = \frac{(D90 - D10)}{D50} \quad (\text{Ec. 1})$$

donde "D50" se usa para referirse al tamaño de un agujero de tamiz teórico que permite que pasen a través el 50% en peso de las partículas. De forma similar, "D90" se refiere al tamaño de un agujero en el tamiz que permite que pasen a través el 90% en peso de las partículas y "D10" es el tamaño del tamiz que permite que pasen a través el 10% en peso de las partículas. En algunas realizaciones, la relación D de la composición de polímero de olefina producida está en el intervalo de aproximadamente 1,5 a 3,5.

En algunas realizaciones, la distribución del tamaño de partículas no filtradas que resulta del polímero resultante puede ser de 125 µm (micrómetros) a 12.700 µm (micrómetros).

La figura 3 ilustra patrones de pulverización de la alimentación de catalizador líquido asistida por gas obtenidos con diferentes boquillas de inyección de catalizador, incluyendo las boquillas de las realizaciones. La figura 3a es una imagen de un patrón de pulverización obtenido mediante una boquilla convencional conocida en la técnica. La figura 3b es una imagen de un patrón de pulverización obtenido mediante una boquilla de tipo doble tubo representativa de las boquillas de inyección de catalizador de las realizaciones. La boquilla de doble tubo puede ser similar a la boquilla de inyección de catalizador 200 ilustrada en la figura 2 y descrita previamente. La figura 3c es una imagen de un patrón de pulverización obtenido mediante una boquilla de tipo doble tubo en "condiciones básicas" mientras

lleva agua a 13,6 kg/h (30 lb/h). La figura 3d es una imagen de un patrón de pulverización obtenido por una boquilla de tipo doble tubo representativa de las realizaciones con un caudal reducido, en las condiciones básicas de gas de pulverización y que lleva agua a 13,6 kg/h (30 lb/h). Para la figura 3d, el caudal del gas de pulverización se reduce a una cantidad igual a aproximadamente 60% de las condiciones básicas.

- 5 La figura 4 ilustra un diagrama de flujo de un método de realización 400 para producir uno o más polímeros. El método de realización 400 se puede llevar a cabo usando un sistema de las realizaciones tal como el sistema 100 con al menos una boquilla de las realizaciones tal como la boquilla de inyección de catalizador 200. En la etapa 402 del método de realización, se inyecta al menos un componente monómero en un reactor de polimerización. En métodos de realización, el componente monómero puede incluir etileno, propileno, ciclopentadieno, etiliden-norborneno, etiliden-norbornadieno, estireno, butadieno y mezclas de los mismos. En algunos métodos de realización, los componentes monómeros pueden comprender además uno o más disolventes y aditivos tales como auxiliares de aglomeración. En algunas realizaciones, la etapa 402 también puede incluir ajustar las condiciones de reacción tales como la temperatura y presión dentro de un reactor de polimerización para permitir una reacción de polimerización. En una realización, el reactor de polimerización es similar al reactor de polimerización 102.
- 10 En la etapa 404 del método de realización mostrado en la figura 4, se inyecta una alimentación de catalizador líquido asistida por gas que comprende al menos un gas de pulverización y al menos un catalizador líquido, en el reactor de polimerización. En una realización, la alimentación de catalizador líquido asistida por gas se inyecta con un caudal sustancialmente constante y estable. La expresión "caudal sustancialmente constante y estable" se usa para referirse a flujo de fluido que carece de pulsaciones significativas. Un flujo de alimentación de catalizador líquido asistida por gas que carece de pulsaciones significativas, se logra reduciendo el tiempo permitido para el mezclamiento del gas de pulverización y la alimentación de catalizador líquido, evitando así la formación de un flujo de dos fases desarrollado. Para minimizar más el efecto, en métodos de realización se pueden usar medios tales como uno o más amortiguadores de pulsaciones y bombas de flujo contante, para lograr un caudal de catalizador líquido constante.
- 15 En la etapa 406 del método de realización mostrado en la figura 4, se obtiene un polímero final. El polímero final es una composición de polímero de olefina sustancialmente friable que está desprovista de soporte de catalizador y además tiene una distribución estrecha del tamaño de partículas. La expresión "sustancialmente friable" significa que la mayor parte, si no todas, las partículas sólidas de la composición de polímero de olefina se disgregan o reducen fácilmente a una forma de tipo polvo con la aplicación de una pequeña presión o fuerza, tal como la manipulación manual. La etapa de inyección (etapa 402) proporciona una distribución del tamaño de gotas de catalizador sustancialmente estrecha. La distribución del tamaño de gotas de catalizador sustancialmente estrecha da como resultado una distribución sustancialmente estrecha del tamaño de partículas no filtradas del polímero de olefina. En una realización de la presente invención, la distribución media del tamaño de partículas de masa no filtrada, o relación D, del polímero final es de 1,5 a 3,5.
- 20 En algunas realizaciones, la composición de polímero de olefina final tiene un peso molecular medio ponderado en el intervalo de 100.000 a 5.000.000 gramos por mol, preferiblemente de 250.000 a 5.000.000 gramos por mol, y más preferiblemente de 500.000 a 4.000.000 gramos por mol. Debe indicarse que el intervalo de la distribución del tamaño de partículas del polímero resultante se determina antes de cualquier etapa de tamizado o filtración.
- 25 En algunas realizaciones, el polímero final es un polímero de olefina. En algunas realizaciones, el polímero puede ser un interpolímero de  $\alpha$ -olefinas de C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub> y dienos de C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub> y, en algunas realizaciones, también puede incluir una o más cadenas reticuladas. En alguna realización, la composición de polímero puede comprender de 20 por ciento en peso a 95 por ciento en peso de etileno o propileno o una mezcla de los mismos, basado en el peso total del polímero. En algunas realizaciones, la composición de polímero puede incluir hasta 10 por ciento en peso de monómero de dieno basado en el peso total del polímero.
- 30 Los ejemplos del polímero resultante pueden incluir, pero no se limitan a polietileno, polipropileno, caucho EPDM, y mezclas de los mismos.

### **EJEMPLOS**

- Se hace una comparación entre el funcionamiento de una boquilla de las realizaciones y una boquilla convencional conocida en la técnica anterior en las condiciones del procedimiento correspondientes. La "boquilla convencional" es una boquilla como se muestra en la figura 3. La boquilla de las realizaciones es una "boquilla TT" (doble tubo) del tipo descrito previamente y mostrada en la figura 2.

Tabla 1: Condiciones experimentales

Ensayo	Tipo de boquilla	Relación G/L	Recubrimiento	CB (media)
SB	Convencional	1,3	100	27,5
A	TT	1,3	100	26,5
B	TT	1,0	100	26,0
C	TT	0,7	100	26,5
D	TT	0,5	100	26,5
E	TT	0,5	150	26,7
SA	Convencional	1,3	100	27,5

La tabla 1 lista las condiciones de ensayo para llevar a cabo los experimentos. Los términos "SB" y "SA" se refieren a "Base, convencional" y a "Después, convencional", respectivamente, que representan las condiciones que usan la boquilla de la técnica anterior. De "A" a "E" se refiere a las condiciones que usan la boquilla de las realizaciones. La "relación G/L es la relación de gas de pulverización a alimentación de catalizador líquido. "CB (media)" es el punto de ajuste medio de la alimentación de negro de humo.

Para cada experimento, se usa un periodo de 12 horas en un intento de establecer condiciones de alimentación y reacción estacionarias. Al final de cada periodo de 12 horas, se recoge una muestra del polímero resultante, se analizan las propiedades aparentes, y las condiciones del procedimiento se cambian a las siguientes condiciones de ensayo. Hay que indicar que típicamente para el sistema de operación usado, dichas condiciones de alimentación y reacción estacionarias pueden requerir hasta 72 horas de operación continua.

La figura 5 es una gráfica que ilustra el efecto del tipo de boquilla y las condiciones del procedimiento en la relación D del polímero resultante. Se representan gráficamente las condiciones de 7 ensayos de la tabla 1 frente a los valores de la relación D. Como puede verse en la figura 5, la relación D del polímero resultante se reduce cuando se usa una boquilla de las realizaciones. Una disminución de la relación D indica una distribución del tamaño de gotas de partículas más estrecha.

La figura 6 es una gráfica que ilustra el efecto del tipo de boquilla y las condiciones del procedimiento en el tamaño medio de partículas (TMP) del polímero resultante. El TMP describe el tamaño de la distribución del tamaño de partículas basado en el peso del producto polimérico. La figura 6 muestra que el TMP del polímero resultante se reduce cuando se usa la boquilla de las realizaciones para todas las condiciones de procedimiento dadas en la tabla 1. El TMP se calculó basado en los análisis de tamizado y suponiendo una distribución lineal del tamaño de las partículas de polímero.

La figura 7 es una gráfica que ilustra el efecto del tipo de boquilla y las condiciones del procedimiento en D50 del polímero resultante. D50 se calcula en milímetros y suponiendo cálculo logarítmico. Como ilustra la figura 7, D50 se reduce para todas las condiciones que usan la boquilla de las realizaciones frente a la boquilla convencional.

La figura 8 es una gráfica que ilustra el efecto del cambio en el tipo de boquilla y las condiciones del procedimiento en la formación de aglomerado (Aglom.) en el polímero resultante. La gráfica representa que la boquilla de doble tubo de las realizaciones afecta significativamente a la formación de aglomerados comparado con la boquilla de la técnica anterior, incluso en condiciones de flujo de gas reducido.

Los resultados muestran que incluso en condiciones de flujo de gas reducido, una boquilla de las realizaciones produce un polímero resultante con una distribución del tamaño de partículas estrecha frente a una boquilla convencional. La relación D del polímero resultante varía de un valor nominal de 4,2 en una boquilla convencional a 3,8 usando la boquilla de tipo doble tubo de las realizaciones, aproximadamente 10% de reducción. D90 variaba de un valor nominal de 3,2 mm a 2,55 mm usando la boquilla de tipo doble tubo de las realizaciones, una reducción de más de 20% en las partículas grandes. La frecuencia de partículas de al menos 6,4 milímetros (0,25 pulgadas) de diámetro, aglomerados, se reduce.

Cuando se citan límites numéricos inferiores y límites numéricos superiores, se contemplan intervalos desde cualquier límite inferior a cualquier límite superior.

En la descripción, todos los números descritos son valores aproximados, independientemente de si se usa la palabra "aproximadamente" o "aproximado". Dependiendo del contexto en el que se describen dichos valores, y salvo que se exponga específicamente otra cosa, dichos valores pueden variar en 1 por ciento, 2 por ciento, 5 por ciento, o a veces, 10 o 20 por ciento. Siempre que se describa un intervalo numérico con un límite inferior, RL y un límite superior RU, se describe específicamente cualquier número que se encuentre dentro del intervalo. En particular, los siguientes números (R) dentro del intervalo se describen específicamente:  $R=RL+k*(RU-RL)$ , en donde k es una variable en el intervalo de 0,01 a 1,0 con un incremento de 0,01 por ciento, es decir, k es 0,01 o 0,02 o 0,03 a 0,99 o 1,0. Además, cualquier intervalo numérico definido por dos números R, como se han definido anteriormente, también está descrito específicamente.

## REIVINDICACIONES

- 1.- Un método para producir un polímero en un reactor de polimerización en fase gaseosa, con al menos una boquilla de inyección de catalizador, comprendiendo dicho método:
- proporcionar una boquilla de inyección de catalizador (200) que comprende:
- 5 un tubo exterior (202) con un extremo abierto;
- una punta de la boquilla (212) con un diámetro conectado al extremo abierto del tubo exterior;
- un orificio (211) conectado a la punta de la boquilla en el interior del tubo exterior;
- una zona de mezclado interna (220) conectada al orificio en el interior del tubo exterior;
- 10 un tubo interior (204) que reside dentro del tubo exterior que además comprende un extremo abierto conectado a la zona de mezclado interna;
- alimentar al menos un monómero en el reactor de polimerización en fase gaseosa, inyectar al menos un catalizador líquido con un gas de pulverización a través de al menos una boquilla de inyección de catalizador (200) al reactor de polimerización, en donde el tubo exterior (202) lleva el gas de pulverización y el tubo interior (204) lleva el catalizador líquido, en donde la relación de flujo de gas de pulverización a alimentación de catalizador líquido es de 0,05 a 10,
- 15 donde la inyección de al menos un catalizador líquido en las condiciones de polimerización en fase gaseosa inicia una reacción de polimerización con al menos un monómero,
- donde el al menos un catalizador líquido se selecciona del grupo que comprende un catalizador líquido, un catalizador basado en suspensión, y una combinación de los mismos; y
- 20 en donde están optimizadas la longitud de la zona de mezclado interna (220) a lo largo de un canal de flujo y la distancia entre el extremo próximo del tubo interior (204) y el principio del orificio (211), de modo que no se forma un régimen de flujo de dos fases uniforme, en estado estacionario, entre el gas de pulverización y al menos una alimentación de catalizador líquido en la zona de mezclado interna (220) con dicha relación de flujo de gas de pulverización a alimentación de catalizador líquido de 0,05 a 10.
- 25 2.- El método de la reivindicación 1, en donde la longitud axial del orificio al diámetro de la punta de la boquilla es de 500:1 a 0,1:1.
- 3.- El método de la reivindicación 1, donde una relación de caída de presión es de 1,05:1 a 2:1.
- 4.- El método de la reivindicación 1, donde la al menos una alimentación de catalizador líquido comprende al menos uno de un catalizador líquido y un catalizador basado en suspensión.
- 30 5.- El método de la reivindicación 1, donde el gas de pulverización se selecciona del grupo que comprende nitrógeno, propileno, un gas noble, un líquido supercrítico, y combinaciones de los mismos.
- 6.- El método de la reivindicación 1, donde el al menos un catalizador líquido se selecciona del grupo que comprende un catalizador de Ziegler-Natta y un catalizador metaloceno.
- 7.- El método de la reivindicación 1, donde el gas de pulverización y al menos un catalizador líquido se inyectan con una relación de 0,05 a 10.
- 35 8.- El método de la reivindicación 1, donde el al menos un monómero se selecciona del grupo que comprende  $\alpha$ -olefinas de  $C_2$  a  $C_{20}$  y dienos de  $C_6$  a  $C_{20}$ .
- 9.- El método de la reivindicación 8, donde los dienos se seleccionan del grupo que comprende ciclopentadieno, etiliden-norborneno, etiliden-norbornadieno, estireno, butadieno, y combinaciones de los mismos.
- 40 10.- El método de la reivindicación 1, donde el método comprende además añadir uno o más auxiliares de aglomeración al reactor de polimerización.
- 11.- El método de la reivindicación 10, donde el uno o más auxiliares de aglomeración es negro de humo.
- 12.- El método de la reivindicación 11, donde la relación de negro de humo a polímero está en el intervalo de 2,3 kilogramos a 15,9 kilogramos (5 a 35 libras) de negro de humo por cien partes de polímero.
- 45 13.- El método de la reivindicación 1, en donde el polímero producido es una composición de polímero sustancialmente friable, donde la composición de polímero está desprovista de un soporte de catalizador y comprende una distribución media de tamaño de partículas de masa no filtradas de 1,5 a 3,5.

- 14.- El método de la reivindicación 13, donde la composición de polímero tiene un peso molecular medio ponderado de 100.000 a 5.000.000 gramos por mol.
- 5 15.- El método de la reivindicación 13, donde la composición de polímero comprende un interpolímero que comprende de 20 a 95 por ciento en peso de etileno o propileno, o combinaciones de los mismos, y desde una cantidad mayor de 0 a 10 por ciento en peso de monómero dieno, basado en el peso total del polímero.
- 16.- El método de la reivindicación 13, donde la composición de polímero comprende al menos uno de un polímero basado en etileno y un polímero basado en propileno.
- 17.- El método de la reivindicación 13, donde la composición de polímero comprende un caucho EPDM.
- 10 18.- El método de la reivindicación 13, donde la composición de polímero tiene una distribución del tamaño de partículas no filtradas de 125  $\mu\text{m}$  (micrómetros) a 12.700  $\mu\text{m}$  (micrómetros).

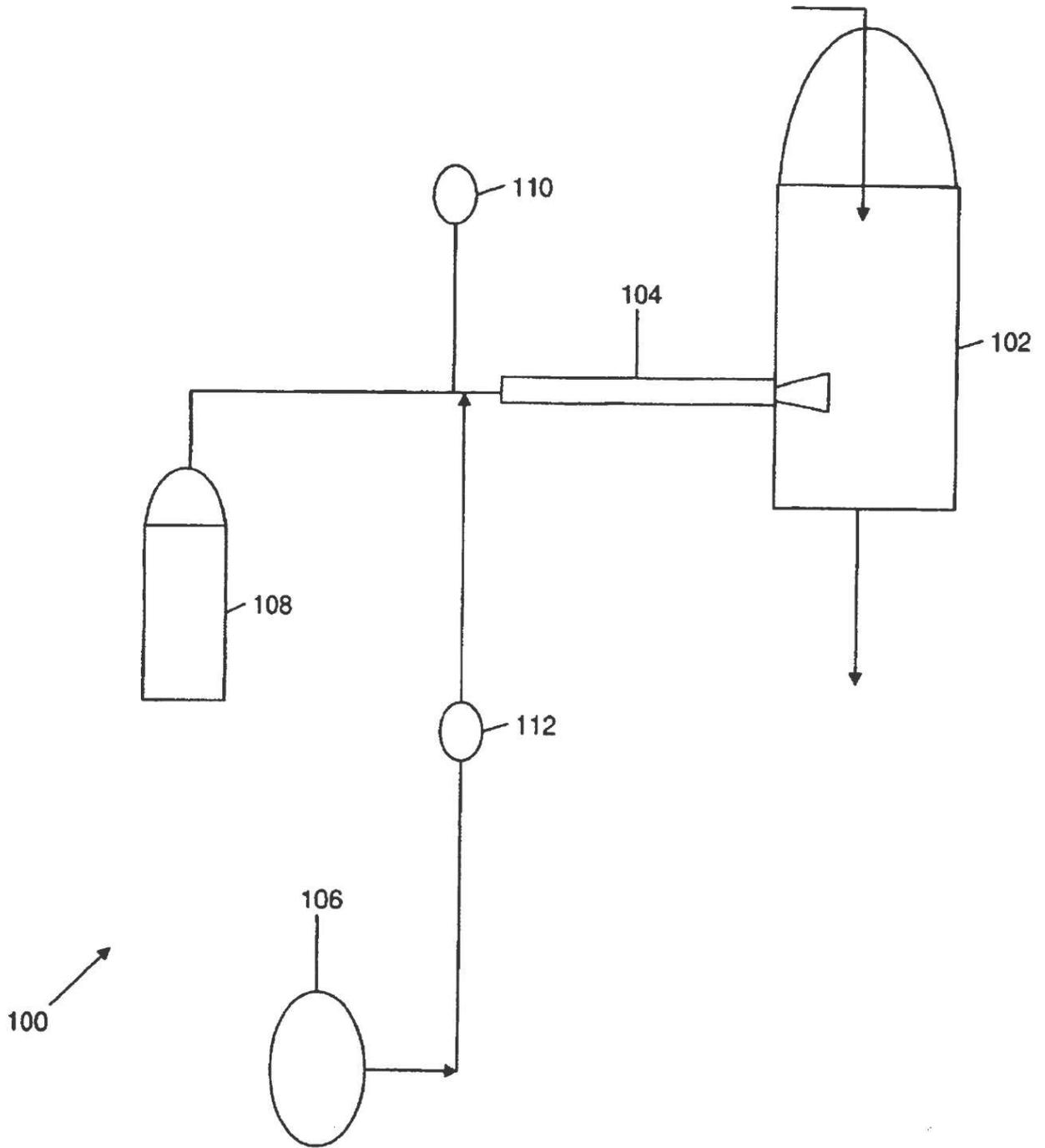


FIG. 1

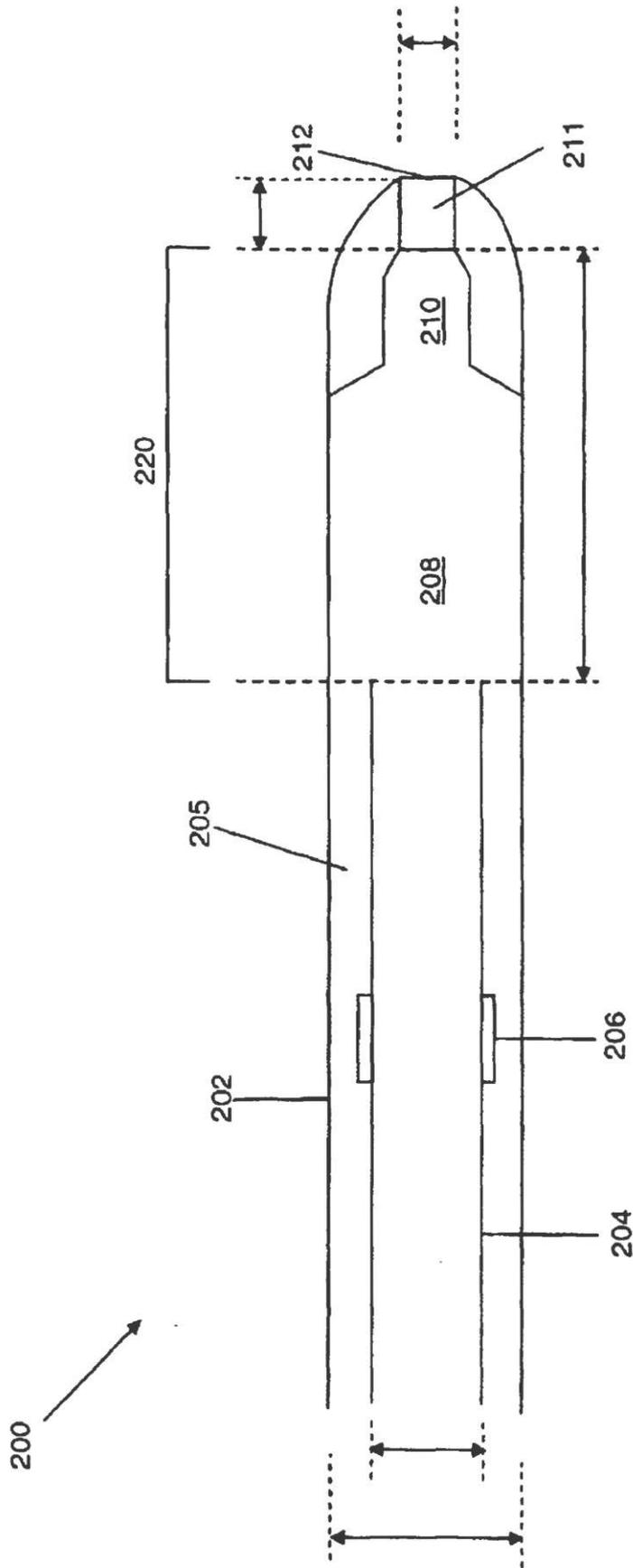
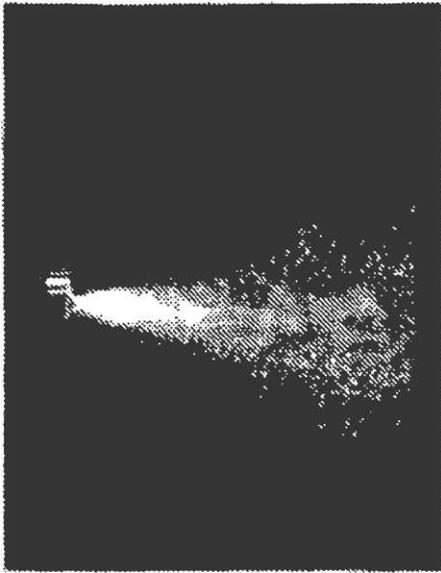
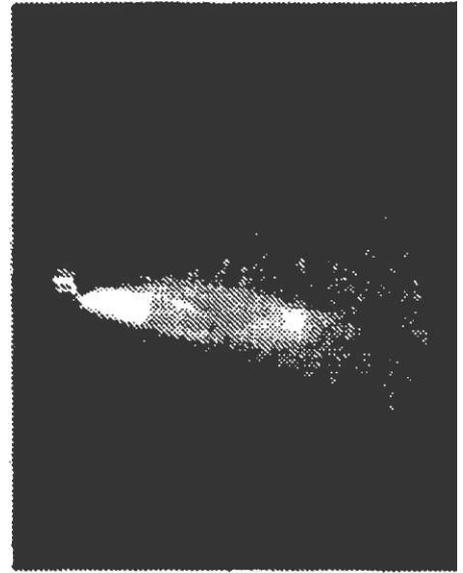


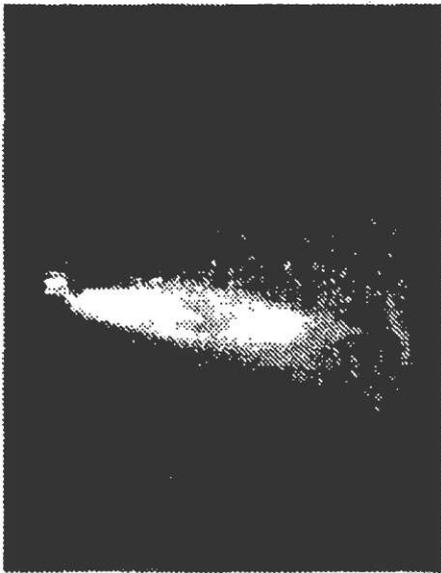
FIG. 2



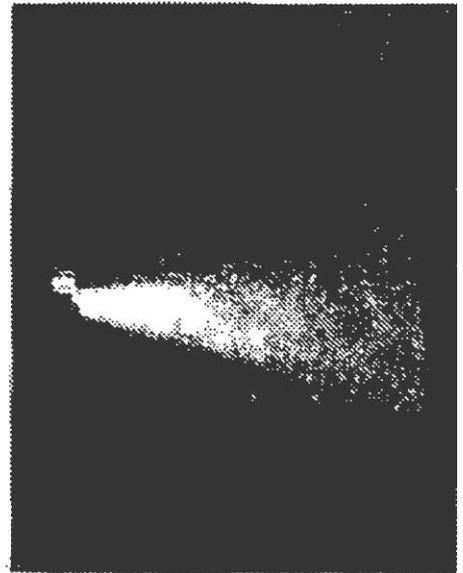
(a)



(b)



(c)



(d)

FIG. 3

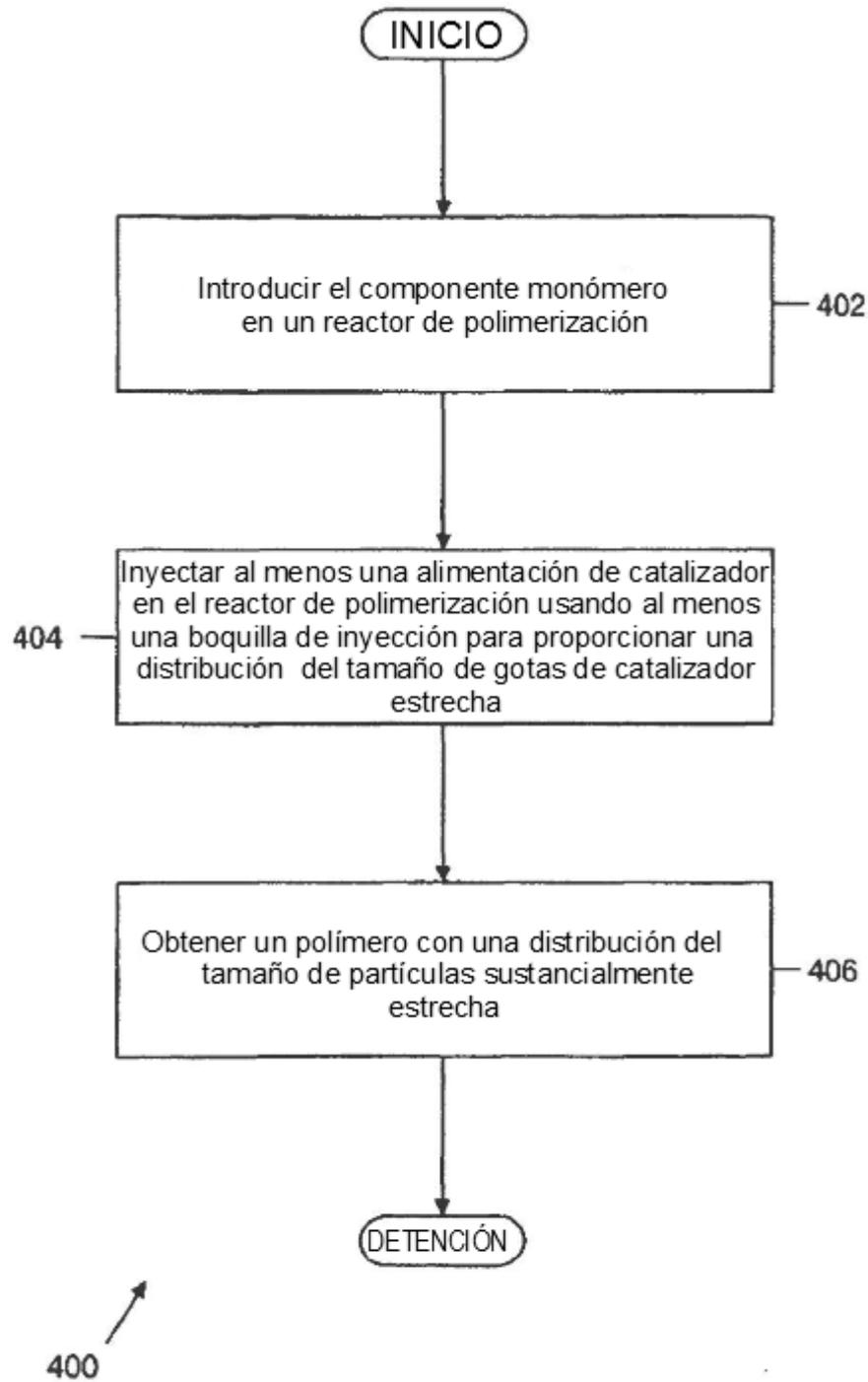


FIG. 4

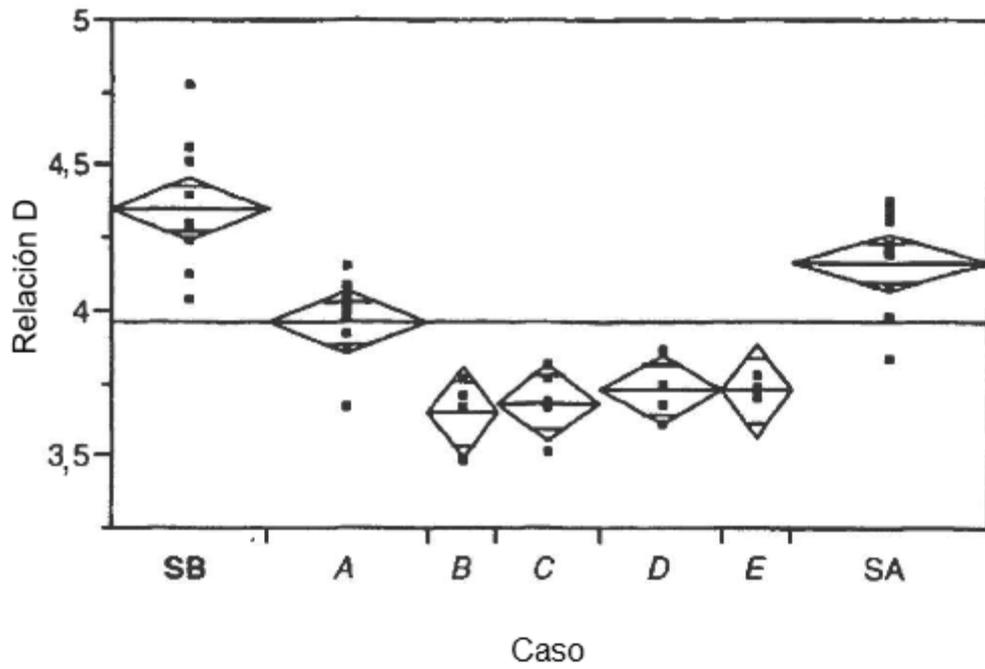


FIG. 5

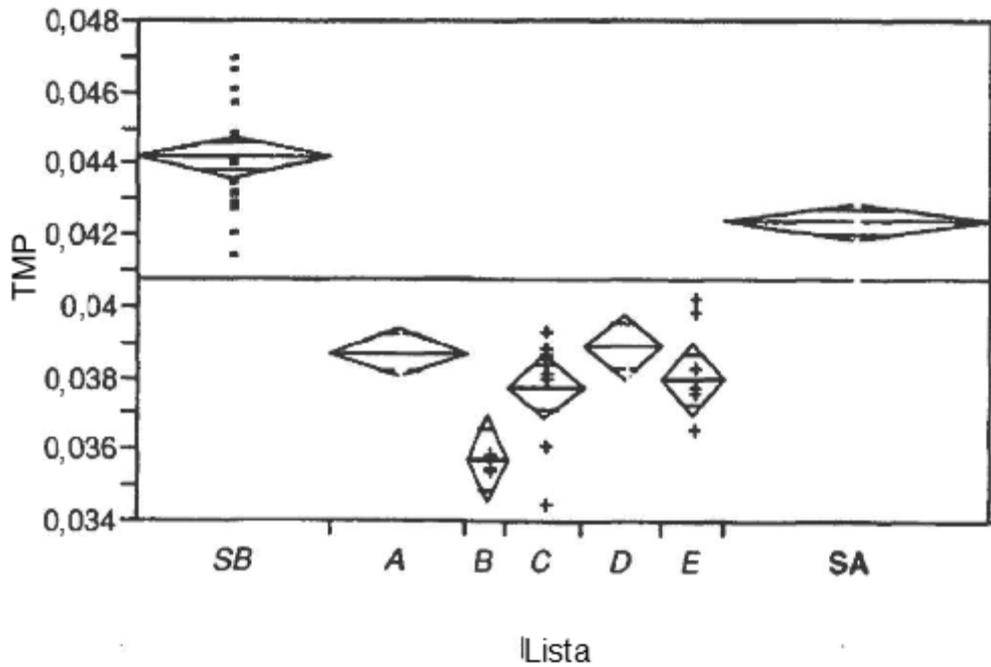


FIG. 6

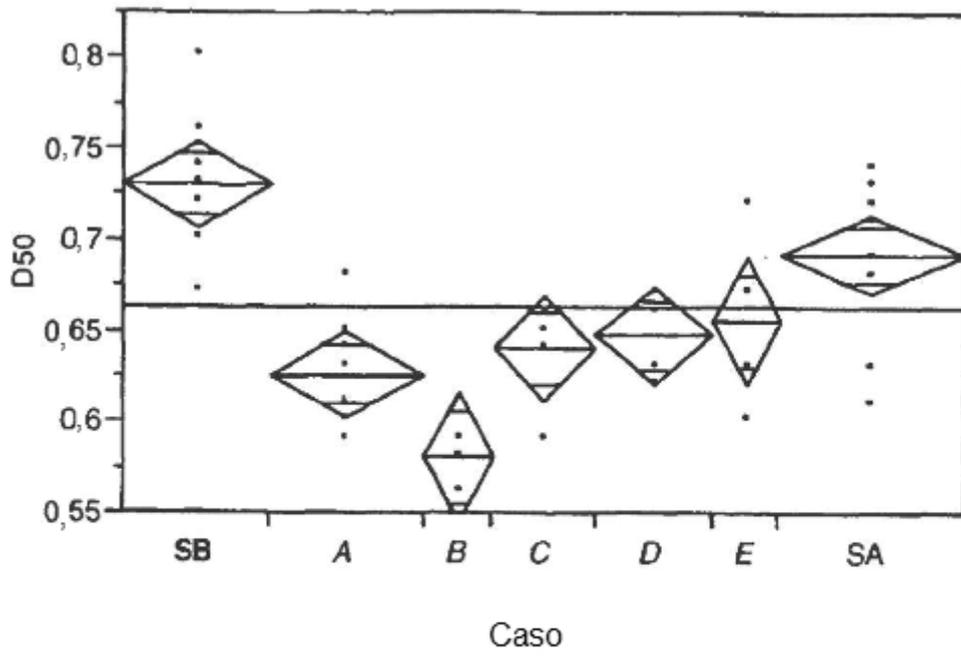


FIG. 7

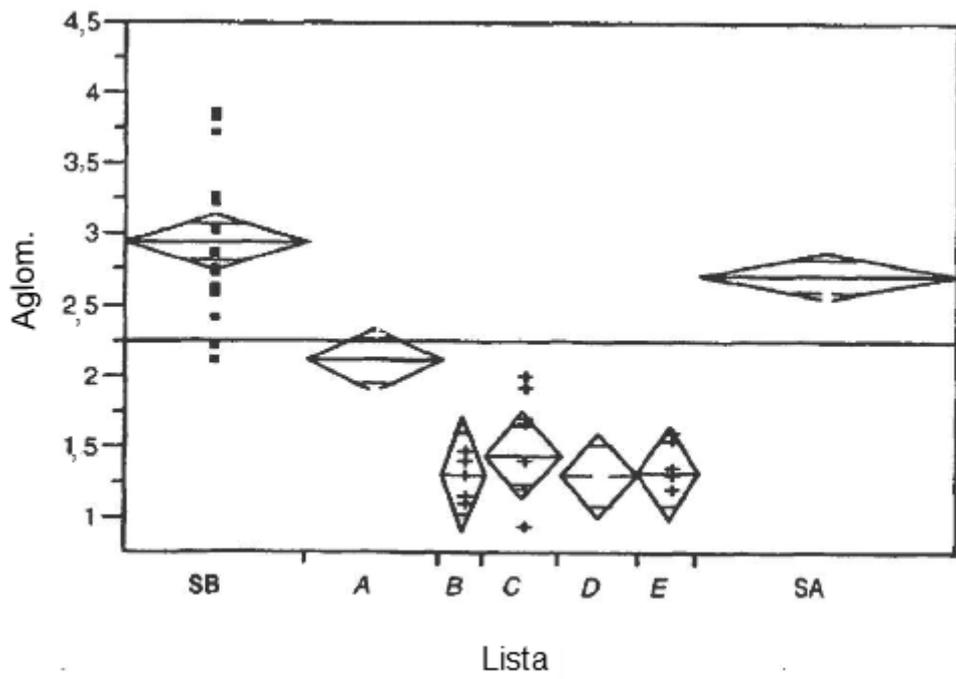


FIG. 8