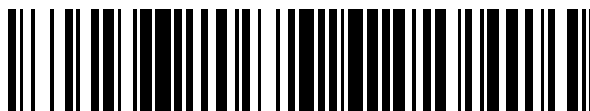


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 915**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2012** **E 12769853 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2016** **EP 2751144**

54 Título: **Un sistema y proceso para la polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

04.10.2011 US 201161543107 P

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

05.05.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

CAMP, GARY A.;
JUNEAU, MITCH y
SWINDOLL, ROBERT D.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 568 915 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

Un sistema y proceso para la polimerización de olefinas

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un sistema y proceso para la polimerización de olefinas.

5 Antecedentes de la invención

- La polimerización de olefinas se realiza típicamente en uno o más reactores, conectados en paralelo o en serie, en presencia de uno o más sistemas catalizadores y uno o más disolventes. Posteriormente al proceso de polimerización, la mezcla de producto típicamente se pone en contacto con uno o más agentes desactivantes de catalizador y/o uno o más agentes captadores de ácido para desactivar el uno o más sistemas catalíticos y/o
- 10 minimizar el impacto de algunos subproductos. La mayor parte del disolvente y los productos secundarios se separan de la mezcla de producto quedando solo los productos de polímeros de olefina y muy pequeñas cantidades de disolvente y/o subproductos en la mezcla de producto. Sin embargo, la presencia incluso de pequeñas cantidades de disolvente y/o subproductos en la mezcla de producto puede conducir a la liberación de cantidades significativas de compuestos orgánicos volátiles al medioambiente debido a su efecto acumulativo.
- 15 Por lo tanto, es deseable diseñar un sistema y/o proceso para la polimerización de olefinas, en donde las cantidades de disolventes y/o subproductos en la mezcla de productos olefínica se reduce sustancialmente, disminuyendo por lo tanto la cantidad de compuestos orgánicos volátiles liberados al medioambiente.

Compendio de la invención

- La presente invención proporciona un sistema y proceso para la polimerización de olefinas. El sistema y proceso inventivo para la polimerización de olefinas facilita presiones más bajas de vacío de operación en el sistema de recuperación de polímeros al requerir al menos dos unidades de condensación secuenciales, en donde al menos una de las unidades de condensación opera a intervalos de temperatura significativamente menores que los intervalos de temperatura a los que operan los sistemas actuales.
- 20

- El sistema de polimerización de olefinas inventivo comprende: (a) uno o más reactores para polimerizar uno o más monómeros de olefina en presencia de uno o más sistemas catalíticos y disolvente para producir una mezcla polímero-disolvente-catalizador; (b) uno o más medios para transportar la mezcla polímero-disolvente-catalizador; en donde el uno o más medios para transportar proporciona además los medios para desactivar el uno o más sistemas catalizadores en la mezcla polímero-disolvente-catalizador y medios para poner en contacto la mezcla polímero-disolvente-catalizador desactivado con un captador de ácido, mediante el cual se forma una mezcla polímero-disolvente-ácido; (c) uno o más medios para calentar la mezcla polímero-disolvente-ácido, en donde el uno o más medios para calentar está en comunicación con el uno o más reactores mediante el uno o más medios para transportar la mezcla polímero-disolvente-catalizador; (d) medios para transportar la mezcla polímero-disolvente-ácido calentada; (e) uno o más medios para eliminar al menos 60 por ciento del disolvente de la mezcla polímero-disolvente-ácido calentada, por medio del cual se forma una mezcla polímero-disolvente reducido-ácido, y en donde
- 25
- 30
- 35 el uno o más medios para eliminar al menos 60 por ciento del disolvente está en comunicación con el uno o más medios para calentar; (f) uno o más medios para eliminar sustancialmente la parte restante de disolvente de la mezcla polímero-disolvente reducido-ácido, por medio del cual se forma un ácido disolvente, y en donde dicho uno o más medios para eliminar sustancialmente la parte restante de dicho disolvente está en comunicación con dicho uno o más medios para eliminar al menos 60 por ciento de dicho disolvente; (g) uno o más medios para eliminar dicho ácido de la mezcla disolvente-ácido; mediante el cual se forma un disolvente sustancialmente libre de ácido, y en donde el uno o más medios para eliminar dicho ácido está en comunicación con el uno o más medios para eliminar sustancialmente la parte restante del disolvente; y (h) uno o más medios para eliminar el disolvente sustancialmente libre de ácido en comunicación con el uno o más medios para eliminar dicho ácido.
- 40

- El proceso inventivo para la polimerización de olefinas comprende las etapas de: (1) polimerizar uno o más monómeros de olefina en presencia de uno o más sistemas catalíticos y disolvente para producir una mezcla polímero-disolvente-catalizador en uno o más reactores; (2) desactivar el uno o más sistemas catalíticos en dicha mezcla polímero-disolvente-catalizador; (3) poner en contacto la mezcla polímero-disolvente-catalizador desactivado con un captador de ácido; (4) formando de ese modo una mezcla polímero-disolvente-ácido; (5) calentar la mezcla polímero-disolvente-ácido; (7) eliminar al menos 60 por ciento del disolvente de la mezcla polímero-disolvente-ácido calentada; (8) formando de ese modo una mezcla polímero-disolvente reducido-ácido; (9) eliminar sustancialmente la parte restante del disolvente de la mezcla polímero-disolvente reducido-ácido; (10) formando de ese modo una mezcla disolvente-ácido; (11) eliminar el ácido de la mezcla disolvente-ácido; (12) formando de ese modo un disolvente sustancialmente libre de ácido; (13) eliminar el disolvente sustancialmente libre de ácido; (14) reciclar al menos una parte de dicho disolvente sustancialmente libre de ácido al proceso para la polimerización de olefinas; y
- 45
- 50
- 55 (15) formar de ese modo un polímero de olefina que tiene menos de 800 partes en peso de uno o más compuestos orgánicos volátiles por millón de partes de polímero.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un sistema y proceso para la polimerización de olefinas. El sistema de polimerización de olefinas inventivo comprende: (a) uno o más reactores para polimerizar uno o más monómeros de olefina en presencia de uno o más sistemas catalíticos y disolvente para producir una mezcla polímero-disolvente-catalizador; (b) uno o más medios para transportar la mezcla polímero-disolvente-catalizador; en donde el uno o más medios para transportar proporciona además los medios para desactivar el catalizador en la mezcla polímero-disolvente-catalizador y medios para poner en contacto la mezcla polímero-disolvente-catalizador desactivado con un captador de ácido, mediante el cual se forma una mezcla polímero-disolvente-ácido; (c) uno o más medios para calentar la mezcla polímero-disolvente-ácido, en donde el uno o más medios para calentar está en comunicación con el uno o más reactores mediante el uno o más medios para transportar la mezcla polímero-disolvente-catalizador; (d) medios para transportar la mezcla polímero-disolvente-ácido calentada; (e) uno o más medios para eliminar al menos 60 por ciento del disolvente de la mezcla polímero-disolvente-ácido calentada, por medio del cual se forma una mezcla polímero-disolvente reducido-ácido, y en donde el uno o más medios para eliminar al menos 60 por ciento del disolvente está en comunicación con el uno o más medios para calentar; (f) uno o más medios para eliminar sustancialmente la parte restante de disolvente de la mezcla polímero-disolvente reducido-ácido, por medio del cual se forma un ácido-disolvente, y en donde el uno o más medios para eliminar sustancialmente la parte restante del disolvente está en comunicación con el uno o más medios para eliminar al menos 60 por ciento del disolvente; (g) uno o más medios para eliminar el ácido de la mezcla disolvente-ácido; mediante el cual se forma un disolvente sustancialmente libre de ácido, y en donde el uno o más medios para eliminar el ácido está en comunicación con el uno o más medios para eliminar sustancialmente la parte restante del disolvente; y (h) uno o más medios para eliminar dicho disolvente sustancialmente libre de ácido en comunicación con el uno o más medios para eliminar el ácido.

El uno o más reactores para polimerizar uno o más monómeros de olefina puede, por ejemplo, ser un reactor continuo de polimerización en disolución que consiste en un bucle lleno de líquido, no adiabático, isotérmico, circulante e independientemente controlado, o como alternativa, dos o más reactores de polimerización continuos en disolución que incluyen dos o más bucles rellenos de líquido, no adiabáticos, isotérmicos, circulantes, e independientemente controlados que operan, por ejemplo, en una configuración en serie o en paralelo.

El uno o más medios para transportar la mezcla polímero-disolvente-catalizador incluye, pero no se limita a, tuberías, tubos y conductos. El uno o más medios para transportar proporciona además los medios para desactivar el uno o más sistemas catalizadores en la mezcla polímero-disolvente-catalizador y los medios para poner en contacto la mezcla polímero-disolvente-catalizador desactivado con un captador de ácido, mediante el cual se forma una mezcla polímero-disolvente-ácido; Los medios para desactivar el catalizador incluyen, pero no se limitan a, uno o más puertos de inyección para desactivar agentes tales como agua, y un mezclador para mezclar. Los medios para poner en contacto la mezcla polímero-disolvente-catalizador desactivado con un captador ácido incluye, pero no se limita a, uno o más puertos de inyección para la captación ácida y mezclador para mezclar.

El uno o más medios para calentar la mezcla polímero-disolvente-ácido incluye, pero no se limita a, cualquier intercambiador de calor. El uno o más medios para calentar está en comunicación con el uno o más reactores a través del uno o más medios para transportar la mezcla polímero-disolvente-catalizador.

Los medios para transportar la mezcla polímero-disolvente-ácido calentada incluyen, pero no se limitan a, tuberías, tubos y conductos, y pueden incluir un dispositivo de transporte, por ejemplo, una bomba de tornillo. El uno o más medios para eliminar al menos 60 por ciento del disolvente de la mezcla polímero-disolvente-ácido calentada, por el cual se forma una mezcla polímero-disolvente reducido-ácido incluye, pero no se limita a, un desvolatilizador tal como un cilindro con una bomba de engranajes para eliminar la fase polimérica. El uno o más medios para eliminar al menos 60 por ciento del está en comunicación con el uno o más medios para calentar.

El uno o más medios para eliminar sustancialmente la parte restante del disolvente de la mezcla polímero-disolvente reducido-ácido, por el cual se forma una mezcla disolvente-ácido incluye, pero no se limita a, un desvolatilizador tal como un cilindro con una bomba de engranajes para eliminar la fase polimérica. El uno o más medios para eliminar sustancialmente la parte restante del disolvente está en comunicación con el uno o más medios para eliminar al menos 60 por ciento del disolvente.

El uno o más medios para eliminar el ácido de la mezcla disolvente-ácido; por el cual se forma un disolvente sustancialmente libre de ácido, incluye, pero no se limita a, un condensador. Las unidades de condensación pueden comprender un intercambiador de refrigeración, tal como un intercambiador de carcasa y tubo o espiral, y un enfriamiento de contacto directo de lecho relleno. El uno o más medios para eliminar el ácido está en comunicación con el uno o más medios para eliminar sustancialmente la parte restante del disolvente.

El uno o más medios para eliminar el disolvente sustancialmente libre de ácido incluye, pero no se limita a, un condensador. Las unidades de condensación pueden comprender un intercambiador de refrigeración, tal como un intercambiador de carcasa y tubo o espiral, y un enfriamiento de contacto directo de lecho fijo. El uno o más medios para eliminar el disolvente sustancialmente libre de ácido está en comunicación con el uno o más medios para eliminar el ácido.

El proceso inventivo para la polimerización de olefinas comienza con la polimerización de uno o más monómeros de olefina en presencia de uno o más sistemas catalíticos y uno o más disolventes para producir una mezcla polímero-disolvente-catalizador en uno o más reactores. La mezcla polímero-disolvente-catalizador a continuación se transporta desde el uno o más reactores a un sistema de separación de polímeros y recuperación. Antes de que la mezcla polímero-disolvente-catalizador alcance el un sistema de separación de polímeros y recuperación, se desactiva el uno o más sistemas catalíticos en la mezcla, y la mezcla se pone en contacto con uno o más captadores de ácido tales como Estearato de Calcio; formando de ese modo, por ejemplo, Ácido Esteárico como un subproducto. La mezcla que contiene productos poliméricos, disolventes, y uno o más ácidos, por ej. Ácido Esteárico, se calientan mediante, por ejemplo, un intercambiador de calor, y después se transfiere a un primer desvolatilizador, en donde se elimina al menos 60 por ciento del disolvente de la mezcla polímero-disolvente-ácido calentada; formando de ese modo una mezcla polímero-disolvente reducido-ácido, es decir, que contiene menos de 40 por ciento en peso, por ejemplo de 10 a 40 por ciento en peso de disolvente. La mezcla polímero-disolvente reducido-ácido se transfiere a continuación a un segundo desvolatilizador, en donde una parte restante sustancial, es decir, mayor que 99 por ciento en peso de la cantidad restante del disolvente y el ácido, en forma de vapor, se elimina de la mezcla polímero-disolvente reducido-ácido; formado de ese modo una mezcla disolvente-ácido. El polímero se recupera, y se peletiza.

La mezcla disolvente-ácido, en forma de vapor, se transporta a un primer condensador, en donde el ácido, por ejemplo Ácido esteárico, se elimina de la mezcla disolvente-ácido mediante enfriamiento de la mezcla a una temperatura en el intervalo de menor que el punto de condensación pero por encima del punto de cristalización del ácido, por ejemplo, Ácido Esteárico, en la mezcla, por ejemplo, a una temperatura en el intervalo de 7 a 12°C a una presión en el intervalo de 11 mbar a 16 mbar; formado así un disolvente sustancialmente libre de ácido, es decir, menor que 1 por ciento en peso de ácido. Las unidades de condensación pueden comprender un intercambiador de refrigeración, tal como un intercambiador de carcasa y tubo o espiral, y un enfriamiento de contacto directo de lecho fijo.

El sistema y proceso inventivo para la polimerización de olefinas emplea condensación parcial para producir polímeros de pureza elevada como los polímeros que sales de la etapa de peletización inmediatamente después del proceso de polimerización. En el primer condensador, se pulveriza un disolvente hidrocarbonado reciclado frío, a aproximadamente -10°C, sobre una superficie rellena para des-sobrecalentar el vapor de la mezcla disolvente-ácido a la temperatura e saturación. Mientras la mezcla disolvente-ácido condensa, se forman gotitas de líquido y el ácido, por ejemplo, Ácido Esteárico, condensa en gotitas líquidas y sobre el área superficial rellena. El área superficial rellena proporciona tiempo de permanencia y un sitio para que se condense el Ácido Esteárico. La condensación del Ácido Esteárico altamente concentrado se lava a continuación en una corriente elevada de Ácido Esteárico en un punto de purga de disolvente.

El disolvente sustancialmente libre de ácido en forma de vapor se transporta a continuación a el segundo condensador e donde el disolvente restante se elimina mediante enfriamiento del vapor del disolvente sustancialmente libre de ácido a una temperatura en el intervalo de desde -1 a -20°C, por ejemplo, desde -5 a -10°C. Al menos una parte del disolvente sustancialmente libre de ácido, por ejemplo al menos 50 por ciento en peso, se recicla al proceso para la polimerización de olefinas. El primer y segundo condensadores y el segundo desvolatilizador están en comunicaciones de fluidos entre sí. El requerimiento de un primer condensador y un segundo condensador permite al segundo condensador operar a temperaturas mucho menores; así, se requieren menores presiones de vacío para eliminar la mezcla de disolvente-ácido desde el desvolatilizador. La presión de vacío más baja es importante porque las presiones de vacío más bajas facilitan la recuperación de un polímero con niveles de pureza más elevados, por ejemplo, con contenido de disolvente menor, tal como el polímero sale del sistema de recuperación de polímero, que a continuación se peletiza. El uno o más polímeros de olefina preparados según la presente invención tiene menos de 800 partes en peso de uno o más compuestos orgánicos volátiles, por ejemplo, uno o más disolventes, por millón de partes de polímero, por ejemplo, desde 400 a 800 partes en peso de uno o más compuestos orgánicos volátiles, por ejemplo uno o más disolventes, por millón de partes de polímero.

En una primera realización, todos los materiales brutos (por ejemplo etileno, 1-octeno) y el disolvente del proceso (un disolvente isoparafínico de elevada pureza con intervalo estrecho de ebullición con marca registrada Isopar E comercialmente disponible de ExxonMobil Corporation) se purifican con tamices moleculares antes de la introducción en el medio de reacción. Se suministra hidrógeno en cilindros presurizados como un grado de elevada pureza y no se purifica adicionalmente. La corriente de alimentación de monómero (por ejemplo, etileno) se presuriza mediante un compresor mecánico a la presión de reacción anterior de 525 psig (36,75 Kg/cm²). La alimentación de disolvente y comonómero (por ejemplo 1-octeno) se presurizan mediante una bomba mecánica de desplazamiento positivo a la presión de reacción anterior de 525 psig (36,75 Kg/cm²). Los componentes catalíticos anteriores se diluyen manualmente en lotes a concentraciones de componente especificadas con disolvente purificado (Isopar E) y se presurizan a la presión de reacción anterior de 525 psig (36,75 Kg/cm²). Todos los flujos de alimentación de reacción se miden con medidores de masa flujo y son controlados independientemente con sistemas de control de válvulas automatizados por ordenador.

El reactor continuo de polimerización en disolución puede consistir en un bucle lleno de líquido, no adiabático, isotérmico, circulante, e independientemente controlado. El reactor tiene control independiente de todas las alimentaciones de disolvente recién preparado, monómero, comonómero, hidrógeno y componente catalítico. La

alimentación combinada al reactor de disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno es controlada en temperatura a cualquier punto entre 5°C y 50°C, y típicamente 25°C, haciendo pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La alimentación de comonómero recién preparado al reactor de polimerización se alimenta en la alimentación de disolvente. La alimentación recién preparada total a cada reactor de polimerización se inyecta en el reactor en uno o más puntos con volúmenes de reactor aproximadamente iguales entre cada punto de inyección. La alimentación recién preparada se controla típicamente con cada inyector recibiendo la mitad del flujo másico de alimentación recién preparada total. Los componentes catalíticos se inyectan en el reactor de polimerización a través de agujas de inyección especialmente diseñadas y se inyecta cada uno separadamente en el mismo punto relativo en el reactor sin opcionalmente tiempo de contacto antes del reactor. La alimentación del componente catalizador primario es controlada por ordenador para mantener la concentración de monómero en el reactor en un objetivo especificado. Los dos componentes cocatalizadores se alimentan en base a proporciones molares especificadas calculadas con relación al componente catalítico primario. Inmediatamente después de cada punto de inyección de producto recién preparado (bien alimentación o catalizador), las corrientes de alimentación se mezclan con los contenidos del reactor de polimerización circulante con elementos de mezcla estáticos. Los contenidos de cada reactor son circulados continuamente mediante intercambiadores de calor responsables de retirar gran parte del calor de reacción, y con la temperatura de la parte refrigerante responsable de mantener un entorno de reacción sustancialmente isotérmico a la temperatura especificada. La circulación alrededor de cada bucle de reactor es proporcionada por una bomba de tornillo.

El efluente del reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes catalíticos, y polímero fundido) sale del bucle reactor y mientras la corriente sale del reactor, se pone en contacto con uno o más agentes desactivantes de catalizadores y/o capturadores de ácido. Se añaden diversos aditivos tales como antioxidantes a la corriente polimérica. La corriente después va a través de otro conjunto de elementos de mezcla estáticos para dispersar uniformemente el uno o más agentes desactivantes de catalizadores y aditivos.

Después de la adición de los aditivos, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes catalíticos y polímero fundido) pasa a través de un intercambiador de calor para elevar la temperatura de la corriente en preparación para la separación del polímero de los otros componentes de reacción, de punto de ebullición más bajo. Después la corriente entra en un sistema de separación y desvolatilización de dos fases, donde el polímero es separado del disolvente, hidrógeno y monómero y comonómero sin reaccionar. La corriente reciclada se purifica, mediante un primer y segundo condensador en comunicación de fluidos con el segundo desvolatilizador, antes de entrar de nuevo al reactor. El fundido polimérico separado y desvolatilizado se bombea a través de una boquilla diseñada especialmente para peletización bajo el agua, se corta en gránulos sólidos uniformes, se seca y transfiere a una tolva. A continuación se validan las propiedades del polímero.

En una segunda realización, todos los materiales brutos (uno o más monómeros de olefina) y el disolvente del proceso (por ejemplo un disolvente isoparafínico de elevada pureza con intervalo estrecho de ebullición comercialmente disponible con marca registrada Isopar E de ExxonMobil Corporation) se purifican con tamices moleculares antes de la introducción en el medio de reacción. Se suministra hidrógeno en cilindros presurizados como un grado de elevada pureza y no se purifica adicionalmente. La corriente de alimentación de monómero (etileno) al reactor es presurizada por medio de un compresor mecánico a una presión que está por encima de la presión de reacción, aproximada a 750 psig (52,5 Kg/cm²). La alimentación del disolvente y comonómero (por ejemplo 1-octeno) es presurizada por medio de una bomba mecánica de desplazamiento positivo a una presión que está por encima de la presión de reacción, aproximadamente 750 psig (52,5 Kg/cm²). Los componentes catalíticos individuales son diluidos manualmente en lotes a concentraciones de componente especificadas con disolvente purificado (Isopar E) y presurizados a una presión que está por encima de la presión de reacción, aproximadamente 750 psig (52,5 Kg/cm²). Todos los flujos de alimentación de reacción se miden con medidores de masa flujo, controlados independientemente con sistemas de control de válvulas automatizados por ordenador.

El uno o más reactores de polimerización en disolución continuos puede consistir en dos o más bucles llenos de líquido, no adiabáticos, isotérmicos, circulantes e independientemente controlados, que operan, por ejemplo, en una configuración en serie o en paralelo. Cada reactor puede tener control independiente de todas las alimentaciones de disolvente recién preparado, monómero, comonómero, hidrógeno y componente catalítico. La alimentación combinada a cada reactor de disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno es controlada en temperatura independientemente a cualquier punto de 5°C a 50°C, y típicamente 40°C, haciendo pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La alimentación de comonómero recién preparada a los reactores de polimerización se puede nivelar manualmente para añadir comonómero a una de las tres elecciones: el primer reactor, el segundo reactor, o el disolvente común se dividen entre ambos reactores en proporción a la proporción de la alimentación de disolvente. La alimentación recién preparada total a cada reactor de polimerización se inyecta en el reactor en uno o más puntos por reactor con aproximadamente volúmenes de reactor iguales entre cada punto de inyección. La alimentación recién preparada se controla típicamente con cada inyector recibiendo la mitad del flujo másico de alimentación recién preparada total. Los componentes catalíticos se inyectan en el reactor de polimerización a través de agujas de inyección especialmente diseñadas y se inyecta cada uno separadamente en el mismo punto relativo en el reactor sin opcionalmente tiempo de contacto antes del reactor. La alimentación del componente catalizador primario es controlada por ordenador para mantener la concentración de monómero en el reactor en un objetivo especificado. Los dos componentes cocatalizadores se alimentan en base a proporciones

molares especificadas calculadas con relación al componente catalítico primario. Inmediatamente después de cada punto de inyección de producto recién preparado (bien alimentación o catalizador), las corrientes de alimentación se mezclan con los contenidos del reactor de polimerización circulante con elementos de mezcla estáticos. Los contenidos de cada reactor son circulados continuamente mediante intercambiadores de calor responsables de retirar gran parte del calor de reacción, y con la temperatura de la parte refrigerante responsable de mantener un entorno de reacción sustancialmente isotérmico a la temperatura especificada. La circulación alrededor de cada bucle de reactor es proporcionada por una bomba de tornillo. El efluente del reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonomero, hidrógeno, componentes catalíticos, y polímero fundido) sale del bucle reactor y mientras la corriente sale del reactor, se pone en contacto con uno o más agentes desactivantes de catalizadores y/o capturadores de ácido. Se añaden diversos aditivos tales como antioxidantes a la corriente polimérica. La corriente después va a través de otro conjunto de elementos de mezcla estáticos para dispersar uniformemente el uno o más agentes desactivantes de catalizadores y aditivos.

Después de la adición de los aditivos, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonomero, hidrógeno, componentes catalíticos y polímero fundido) pasa a través de un intercambiador de calor para elevar la temperatura de la corriente en preparación para la separación del polímero de los otros componentes de reacción, de punto de ebullición más bajo. Después la corriente entra en un sistema de separación y desvolatilización de dos fases, donde el polímero es retirado del disolvente, hidrógeno y monómero y comonomero sin reaccionar. La corriente reciclada se purifica, mediante un primer y segundo condensador en comunicación de fluidos con el segundo desvolatilizador, antes de entrar de nuevo al reactor. El fundido polimérico separado y desvolatilizado se bombea a través de una boquilla diseñada especialmente para peletización bajo el agua, se corta en gránulos sólidos uniformes, se seca y transfiere a una tolva. A continuación se validan las propiedades del polímero.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, aunque no se pretende que limiten el alcance de la invención. Los ejemplos de la presente invención demuestran que la presente invención proporciona una recuperación a niveles de pureza más elevados, por ejemplo menor contenido de disolvente, tal como el polímero sale del sistema de recuperación polimérico, y después peletizado.

Ejemplo 1

Todos los materiales brutos (etileno, 1-octeno) y el disolvente del proceso (un disolvente isoparafínico de elevada pureza con intervalo estrecho de ebullición con marca registrada Isopar E comercialmente disponible de ExxonMobil Corporation) se purificaron con tamices moleculares antes de la introducción en el medio de reacción. Se suministró hidrógeno en cilindros presurizados como un grado de elevada pureza y no se purificó adicionalmente. La corriente de alimentación de monómero (por ejemplo, etileno) se presurizó mediante un compresor mecánico a la presión de reacción anterior de 525 psig (36,75 Kg/cm²). La alimentación de disolvente y comonomero (1-octano) se presurizaron mediante una bomba mecánica de desplazamiento positivo a la presión de reacción anterior de 525 psig (36,75 Kg/cm²). Los componentes catalíticos anteriores se diluyeron manualmente en lotes a concentraciones de componente especificadas con disolvente purificado (Isopar E) y se presurizan a la presión de reacción anterior de 525 psig (36,75 Kg/cm²). Todos los flujos de alimentación de reacción se midieron con medidores de masa flujo y son controlados independientemente con sistemas de control de válvulas automatizados por ordenador.

El reactor continuo de polimerización en disolución consistía en un bucle lleno de líquido, no adiabático, isotérmico, circulante, e independientemente controlado. El reactor tenía control independiente de todas las alimentaciones de disolvente recién preparado, monómero, comonomero, hidrógeno y componente catalítico. La alimentación combinada de disolvente, monómero, comonomero e hidrógeno al reactor se controló en temperatura a cualquier punto entre 5°C y 50°C haciendo pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La alimentación de comonomero recién preparado al reactor de polimerización se alimentó en la alimentación de disolvente. La alimentación recién preparada total a cada reactor de polimerización se inyectó en el reactor en dos puntos con volúmenes de reactor aproximadamente iguales entre cada punto de inyección. La alimentación recién preparada se controló típicamente con cada inyector recibiendo la mitad del flujo másico de alimentación recién preparada total. Los componentes catalíticos se inyectaron en el reactor de polimerización a través de agujas de inyección especialmente diseñadas y se inyectaron cada uno separadamente en el mismo punto relativo en el reactor sin tiempo de contacto antes del reactor. La alimentación del componente catalizador primario se controló por ordenador para mantener la concentración de monómero en el reactor en un objetivo especificado. Los dos componentes cocatalizadores se alimentaron en base a proporciones molares especificadas calculadas con relación al componente catalítico primario. Inmediatamente después de cada punto de inyección de producto recién preparado (bien alimentación o catalizador), las corrientes de alimentación se mezclaron con los contenidos del reactor de polimerización circulante con elementos de mezcla estáticos. Los contenidos de cada reactor se circularon continuamente mediante intercambiadores de calor responsables de retirar gran parte del calor de reacción, y con la temperatura de la parte refrigerante responsable de mantener un entorno de reacción sustancialmente isotérmico a la temperatura especificada. La circulación alrededor de cada bucle de reactor se proporcionó por una bomba de tornillo.

El efluente del reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes catalíticos, y polímero fundido) sale del bucle reactor y mientras la corriente sale del reactor, se pone en contacto con agua, como el agente desactivante de catalizador y Estearato de Calcio. Además, se añadieron diversos aditivos tales como anti-oxidantes, a la corriente de polímero. La corriente a continuación fue a través de otro conjunto de elementos de mezcla estáticos para dispersar de forma uniforme el agente desactivante del catalizador y aditivos. Se empleó una válvula de control para mantener una fase líquida durante los periodos de desactivación catalítica y de calentamiento.

Después de la adición de los aditivos, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes catalíticos y polímero fundido) se hizo pasar a través de un intercambiador de calor para elevar la temperatura de la corriente en preparación para la separación del polímero de los otros componentes de reacción, de punto de ebullición más bajo. Después la corriente entró en un sistema de separación y desvolatilización de dos fases, donde el polímero se separó del disolvente, hidrógeno y monómero y comonómero sin reaccionar. La corriente reciclada se purificó, mediante un primer y segundo condensador en comunicación de fluidos con el segundo desvolatilizador, antes de entrar de nuevo al reactor. El fundido polimérico separado y desvolatilizado se bombeó a través de una boquilla diseñada especialmente para peletización bajo el agua, se corta en gránulos sólidos uniformes, se seca y transfiere a una tolva. A continuación se validaron las propiedades del polímero. El producto polimérico contenía menos de 800 partes de compuestos orgánicos volátiles por millón de partes de polímero, medido mediante cromatografía de gases de espacio en cabeza (headspace).

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de polimerización de olefinas que comprende:

(a) uno o más reactores para polimerizar uno o más monómeros de olefina en presencia de uno o más sistemas catalíticos y disolvente para producir una mezcla polímero-disolvente-catalizador;

5 (b) uno o más medios para transportar dicha mezcla polímero-disolvente-catalizador; en donde dicho uno o más medios para transportar dicha mezcla polímero-disolvente-catalizador proporciona además los medios para desactivar dicho catalizador en dicha mezcla polímero-disolvente-catalizador y medios para poner en contacto dicha mezcla polímero-disolvente-catalizador desactivado con un captador de ácido, mediante el cual se forma una mezcla polímero-disolvente-ácido;

10 (c) uno o más medios para calentar dicha mezcla polímero-disolvente-ácido, en donde dicho uno o más medios para calentar está en comunicación con dicho uno o más reactores mediante dicho uno o más medios para transportar dicha mezcla polímero-disolvente-catalizador;

(d) medios para transportar dicha mezcla polímero-disolvente-ácido calentada;

15 (e) uno o más medios para eliminar al menos 60 por ciento de dicho disolvente de dicha mezcla polímero-disolvente-ácido calentada, por medio del cual se forma una mezcla polímero-disolvente reducido-ácido, y en donde dicho uno o más medios para eliminar al menos 60 por ciento de dicho disolvente está en comunicación con dicho uno o más medios para calentar;

20 (f) uno o más medios para eliminar sustancialmente la parte restante de disolvente y ácido de dicha mezcla polímero-disolvente reducido-ácido, por medio del cual se forma un ácido disolvente, y en donde dicho uno o más medios para eliminar sustancialmente la parte restante de dicho disolvente está en comunicación con dicho uno o más medios para eliminar al menos 60 por ciento de dicho disolvente;

(g) uno o más medios para eliminar dicho ácido de la mezcla disolvente-ácido; mediante el cual se forma un disolvente sustancialmente libre de ácido, y en donde dicho uno o más medios para eliminar dicho ácido está en comunicación con dicho uno o más medios para eliminar sustancialmente la parte restante de dicho disolvente; y

25 (h) uno o más medios para eliminar dicho disolvente sustancialmente libre de ácido en comunicación con el uno o más medios para eliminar dicho ácido.

2. Un proceso para la polimerización de olefinas que comprende las etapas de:

polimerizar uno o más monómeros de olefina en presencia de uno o más sistemas catalíticos y un disolvente para producir una mezcla polímero-disolvente-catalizador en uno o más reactores;

30 desactivar dicho uno o más sistemas catalíticos en dicha mezcla polímero-disolvente-catalizador;

poner en contacto dicha mezcla polímero-disolvente-catalizador desactivado con un captador de ácido;

formándose de ese modo una mezcla polímero-disolvente-ácido;

calentar dicha mezcla polímero-disolvente-ácido;

eliminar al menos 60 por ciento de dicho disolvente de dicha mezcla polímero-disolvente-ácido calentada;

35 formándose de ese modo una mezcla polímero-disolvente reducido-ácido;

eliminar sustancialmente la parte restante del disolvente y ácido de dicha mezcla polímero-disolvente reducido-ácido;

formándose de ese modo una mezcla disolvente-ácido;

eliminar dicho ácido de la mezcla disolvente-ácido;

formándose de ese modo un disolvente sustancialmente libre de ácido;

40 eliminar dicho disolvente sustancialmente libre de ácido;

reciclar al menos una parte de dicho disolvente sustancialmente libre de ácido a dicho proceso para la polimerización de olefinas; y

formándose de ese modo un polímero de olefinas que tiene menos de 800 partes en peso de compuestos orgánicos volátiles por millón de partes de dicho polímero.

3. El proceso de la reivindicación 2, en donde la mezcla polímero-disolvente reducido-ácido contiene menos de 40 por ciento en peso de disolvente.

4. El proceso de la reivindicación 2, en donde la mezcla polímero-disolvente reducido-ácido contiene de 10 a 40 por ciento en peso de disolvente.