(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 591 002**

(51) Int. CI.:

C08F 2/01 (2006.01)
C08F 2/02 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
B01J 19/18 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.07.2011 PCT/EP2011/063132**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **02.02.2012 WO12013794**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2011 E 11736404 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.06.2016 EP 2598540**

(54) Título: **Procedimiento de preparación de poliolefinas**

(30) Prioridad:

30.07.2010 EP 10171372

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.11.2016

(73) Titular/es:

TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY (100.0%)
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE

(72) Inventor/es:

SIRAUX, DANIEL;
VANTOMME, AURÉLIEN;
DAMME, ERIC y
DEWACHTER, DAAN

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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

Procedimiento de preparación de poliolefinas

Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a procedimientos de preparación de poliolefinas y el uso de agentes antiensuciamiento en los mismos.

Antecedentes de la invención

Las poliolefinas, tales como polietileno (PE), se sintetizan polimerizando monómeros, tales como etileno (CH_2=CH_2). Debido a que son baratas, seguras, estables en la mayoría de los entornos y fáciles de procesar, las poliolefinas son útiles en muchas aplicaciones. El polietileno se puede clasificar en varios tipos, tales como, pero sin limitación, LDPE (polietileno de baja densidad), LLDPE (polietileno lineal de baja densidad) y HDPE (polietileno de alta densidad), así como de alto peso molecular (HMW), de peso molecular medio (MMW) y de bajo peso molecular (LMW). Cada tipo de polietileno tiene propiedades y características diferentes.

Las polimerizaciones de olefina (tal como etileno) se llevan a cabo frecuentemente en un reactor de bucle usando monómero (tal como etileno), diluyente y catalizador, opcionalmente un agente activador, opcionalmente uno o más comonómeros y, opcionalmente, hidrógeno.

La polimerización en un reactor de bucle se realiza habitualmente en condiciones de suspensión, con el polímero producido habitualmente en forma de partículas sólidas suspendidas en diluyente. La suspensión se hace circular de forma continua en el reactor con una bomba para mantener la suspensión eficaz de las partículas sólidas de polímero en el diluyente líquido. La suspensión de polímero se descarga del reactor de bucle por medio de ramales de sedimentación, que funcionan según un principio de lotes para recuperar la suspensión. Se usa sedimentación en ramales para aumentar la concentración de sólidos de la suspensión finalmente recuperada como suspensión del producto. La suspensión del producto se descarga además a través de líneas ultrarrápidas calentadas hasta un tanque ultrarrápido, en el que la mayor parte del diluyente y los monómeros sin reaccionar se descargan rápidamente y se reciclan.

Opcionalmente, la suspensión del producto se puede suministrar a un segundo reactor de bucle conectado en serie al primer reactor de bucle en el que se puede producir una segunda fracción de polímero. Típicamente, cuando se emplean dos reactores en serie de esta manera, el producto de polímero resultante es un producto de polímero bimodal, que comprende una primera fracción de polímero producida en el primer reactor y una segunda fracción de polímero producida en el segundo reactor, y tiene una distribución bimodal del peso molecular.

Después de recoger el producto de polímero del reactor y de retirar los residuos de hidrocarburos, el producto de polímero se seca, se pueden añadir aditivos y finalmente el polímero se puede mezclar y granular.

Durante la etapa de mezclado, el producto de polímero y los aditivos opcionales se mezclan íntimamente para obtener un compuesto lo más homogéneo posible. Preferentemente, la mezcla se realiza en una extrusora en la que los ingredientes se mezclan juntos y el producto de polímero y, opcionalmente, algunos de los aditivos se funden de modo que se pueda producir una mezcla íntima. La masa fundida se extruye luego en una varilla, se enfría y se granula, por ejemplo, para formar gránulos. En esta forma, el compuesto resultante se puede usar entonces para la fabricación de diferentes objetos.

Se ha encontrado, a escala industrial, que mientras las partículas de polímero son insolubles o sustancialmente insolubles en el diluyente, el producto de polímero tiene cierta tendencia a depositarse sobre las paredes del reactor de polimerización. Este llamado "ensuciamiento puede conducir a una disminución en la eficacia del intercambio de calor entre la masa del reactor y el refrigerante alrededor del reactor. Esto conduce, en algunos casos, a la pérdida de control del reactor debido a un sobrecalentamiento, o que el reactor o el equipo de procesamiento de polímero corriente abajo falle debido a la formación de aglomerados (cuerdas, trozos).

Este "ensuciamiento" está causadoa, en parte, por los finos y también por la acumulación de carga electrostática sobre las paredes del reactor. Se han hecho intentos por evitar el ensuciamiento durante la polimerización en suspensión añadiendo un agente antiensuciamiento en el medio de polimerización. Típicamente, el agente antiensuciamiento actúa, por ejemplo, haciendo que el medio sea más conductor, impidiendo por tanto, en cierta medida, la formación de carga electrostática, que es una causa de la acumulación de polímero sobre la pared del reactor. Sin embargo, aún se pueden producir complicaciones durante la producción de poliolefina, tales como bloqueo parcial o incluso completo del reactor de bucle. Estos problemas pueden ser aún más pronunciados con poliolefinas particulares, tales como polietilenos. El bloqueo puede requerir detener el procedimiento de producción para desatascar y limpiar el reactor; solo entonces, la producción puede reanudarse.

El documento WO 2005/080449 divulga un procedimiento de polimerización de propileno llevado a cabo en presencia de un agente antiincrustante, en el que el polímero antiensuciamiento está solvatado en un disolvente cuando se añade al medio de polimerización. El documento EP 1 316 566 divulga un procedimiento de

polimerización de propileno en un reactor de bucle en masa, en el que se introduce una parte del agente antiensuciamiento en o corriente abajo de un punto de contacto de una corriente de propileno con una corriente de catalizador.

Sigue habiendo la necesidad en la técnica de un procedimiento mejorado de producción de poliolefina, particularmente para polietileno y, más en particular, para polietileno de alto peso molecular de alta densidad y, especialmente, para reducir los costes de producción, controlar las condiciones del procedimiento y/o producir productos finales de polímero óptimos.

Sumario de la invención

Sorprendentemente, los inventores presentes han encontrado una forma de mejorar los procedimientos de preparación de poliolefinas y superar al menos uno de los problemas anteriores y otros problemas de la técnica anterior. En consecuencia, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una poliolefina en un reactor de bucle en presencia de un agente antiincrustante, comprendiendo dicho reactor de bucle tuberías interconectadas, que definen una trayectoria del reactor, y una bomba axial que comprende un motor, un eje y un impulsor, caracterizado por que al menos parte del agente antiensuciamiento se introduce en dicho reactor de bucle a través de un manguito dispuesto alrededor de al menos parte del eje de dicha bomba.

En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de un agente antiensuciamiento para prevenir o reducir los ensuciamientos de un reactor de bucle, que comprende una bomba con un eje y un impulsor, introduciendo el agente antiensuciamiento en el reactor de bucle contra el lado del impulsor que está conectado al eje de dicha bomba.

En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de un agente antiensuciamiento para prevenir o reducir los ensuciamientos de un reactor de bucle, que comprende una bomba con un eje y un impulsor, introduciendo el agente antiensuciamiento en el reactor de bucle a través de un manguito dispuesto alrededor de al menos parte del eje de la bomba.

En particular, los inventores presentes han encontrado que dicho uso del agente antiensuciamiento previene los ensuciamientos y, en particular, el bloqueo de la bomba del reactor de bucle.

Sorprendentemente, los inventores presentes han encontrado que la invención conduce a menos bloqueos, costes de producción más bajos, condiciones del procedimiento mejor controladas y/o productos finales de polímero más óptimos. En particular, los inventores presentes han encontrado que la introducción del agente antiensuciamiento de acuerdo con la invención (en el modo, es decir, la manera y/o la ubicación) conduce a menos bloqueos del reactor y otros beneficios. En particular, al introducir el agente antiensuciamiento a través de la bomba, no se encuentra acumulación de polímero detrás del impulsor y a lo largo del eje de la bomba. Además, la presencia del agente antiensuciamiento en la bomba prevenía un aumento de las vibraciones de la bomba y mantenía estable la potencia de la bomba.

La presente invención se describirá ahora adicionalmente. En los siguientes pasajes, se definen con más detalle diferentes aspectos de la invención. Cada aspecto así definido se puede combinar con cualquier otro aspecto o aspectos salvo que se indique claramente lo contrario. En particular, cualquier característica indicada como preferente o ventajosa se puede combinar con cualquier otra característica o características indicadas como preferentes o ventajosas. La descripción se da solamente a modo de ejemplo y no limita la invención. Los números de referencia se refieren a las figuras adjuntas al presente documento.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 ilustra esquemáticamente los detalles de una bomba que se puede usar en el procedimiento de acuerdo con un modo de realización de la presente invención.

La figura 2 ilustra esquemáticamente un reactor de bucle que se puede usar en el procedimiento de acuerdo con un modo de realización de la presente invención.

La figura 3 ilustra esquemáticamente un reactor de bucle doble que se puede usar en el procedimiento de acuerdo con un modo de realización de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

El procedimiento es particularmente útil en un reactor de polimerización de alfa-olefina en el que la polimerización se lleva a cabo a alta presión y, más especialmente, en un reactor de suspensión. Se ejemplifica el caso del etileno, pero de manera no limitante.

De acuerdo con el procedimiento de polimerización de la presente invención, se prepara una suspensión suministrando los reactivos a un reactor de bucle, haciendo circular la suspensión a través del reactor de bucle por medio de una bomba, y polimerizando dicho monómero para producir suspensión de poliolefina (preferentemente polietileno) que comprende diluyente y partículas de poliolefina sólida (preferentemente polietileno). Dichos reactivos

incluyen preferentemente diluyente, monómeros, uno o más agentes antiincrustantes, catalizador, opcionalmente comonómeros, opcionalmente hidrógeno y opcionalmente agente de activación. De acuerdo con la presente invención, el uno o más agentes antiensuciamiento se introducen en el reactor de bucle a través de un manguito dispuesto alrededor de al menos parte del eje de la bomba. Como se usa en la presente invención, la expresión "agente antiincrustante" se refiere a material que previene los ensuciamientos de la parte interior de la pared del reactor.

Preferentemente, el agente antiensuciamiento se suministra contra el impulsor de la bomba. Preferentemente, el agente antiensuciamiento se suministra contra el lado del impulsor que está conectado (unido) al eje de dicha bomba.

De acuerdo con un modo de realización de la invención, al menos parte de la cantidad total del agente antiensuciamiento suministrado al reactor de bucle se introduce a través del manguito alrededor del eje de la bomba, preferentemente al menos un 10 %, más preferentemente al menos un 25 %, más preferentemente al menos un 50 % en peso y es particularmente preferente que todo el agente antiensuciamiento se suministre a través del manguito al reactor.

Preferentemente, el agente antiensuciamiento se suministra bajo aclarado con diluyente, más preferentemente bajo lavado con diluyente a un nivel de más de 100 kg/h, más preferentemente a un nivel de más de 300 kg/h, más preferentemente de aproximadamente 750 kg/h, en el que el diluyente se refiere a diluyentes en forma líquida, es decir, en estado líquido, líquido a temperatura ambiente y, preferentemente, líquido en las condiciones de presión del reactor de bucle.

Preferentemente, el diluyente comprende menos de un 15 % en peso de monómero, preferentemente menos de un 10 % en peso, más preferentemente menos de un 5 % en peso, más preferentemente menos de un 1 % en peso de monómero, en el que el monómero se refiere al compuesto de olefina que se va a polimerizar.

En un modo de realización, el agente antiensuciamiento comprende agentes catiónicos, agentes aniónicos, agentes no iónicos, agentes organometálicos, agentes poliméricos o mezclas de los mismos.

Se pueden seleccionar ejemplos adecuados de agentes catiónicos de sales de amonio cuaternario, sulfonio o fosfonio con cadena de hidrocarburo larga (preferentemente C_{5-20}), por ejemplo, sales de cloruro, sulfato, nitrato, o hidrogenofosfato de los mismos.

Se pueden seleccionar ejemplos de agentes aniónicos adecuados de aceites sulfatados, aceites de amida sulfatados, aceites de ésteres sulfatados, sales de éster sulfúrico de alcoholes grasos, sales de ésteres sulfúricos de alquilo, sales de ácido etilsulfónico de ácidos grasos, sales de ácido alquilsulfónico (por ejemplo, alquilsulfonatos de sodio), sales de ácido alquilnaftaleno-sulfónico, sales de ácido alquilbenceno-sulfónico, ésteres fosfóricos (por ejemplo, alquilfosfonatos), alquilfosfatos, ditiocarbamato de alquilo o mezclas de los mismos.

Se pueden seleccionar ejemplos de agentes no iónicos adecuados de ésteres parciales de ácidos grasos de alcoholes polihídricos; alcoholes grasos alcoxilados tales como alcoholes grasos etoxilados o propoxilados; ésteres de polietilenglicol (PEG) de ácidos grasos y alquilfenoles; ésteres de glicerilo de ácidos grasos y ésteres de sorbitol; aductos de óxido de etileno de aminas grasas o amidas de ácidos grasos; aductos de óxido de etileno de alquilfenoles; aductos de óxido de etileno de alquilnaftoles; polietilenglicol y ésteres de ácidos grasos de alquildietanolaminas, o mezclas de los mismos.

Se pueden seleccionar ejemplos de agentes organometálicos adecuados de titanatos y circonatos de neoalquilo, o mezclas de los mismos.

Se pueden seleccionar ejemplos de agentes poliméricos adecuados de compuestos polioxialquilénicos tales como éter hexadecílico de polietilenglicol; copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno; o mezclas de los mismos. Por ejemplo, un agente antiensuciamiento adecuado de copolímero de óxido de etileno/óxido de propileno puede comprender uno o más $-(CH_2-CH_2-O)_k-$, en el que cada k está en el intervalo de 1 a 50; y uno o más $-(CH_2-CH(R)-O)_n-$, en el que R comprende un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y cada n está en el intervalo de 1 a 50, y terminado por un grupo final R' y R", en el que R' es OH o un alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y R" es H o un alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. En un modo de realización, el agente antiensuciamiento es un polímero de bloque, más preferentemente un polímero tribloque. En un modo de realización, el agente antiensuciamiento es un polímero de bloque de fórmula general:

$$R'-(CH_2-CH_2-O)_k-(CH_2-CH(R)-O)_n-(CH_2-CH_2-O)m-R" \quad (I)$$

o

$$R'-(CH_2-CH(R)-O)_n-(CH_2-CH_2-O)_b-(CH_2-CH(R)-O)_c-R" \quad (II),$$

en la que R comprende un grupo alquilo; R' y R" son grupos finales; k es de 1 a 50; n es de 1 a 50; m es mayor que o igual a 1; a es de 1 a 50; b es de 1 a 50; y c es de 0 a 50; k y m y a y c pueden ser iguales o diferentes.

Preferentemente, R es un grupo alquilo C1 a C3. Más preferentemente, R es un grupo metilo. Preferentemente, en un modo de realización, k es mayor que 1 y m es mayor que 1. También preferentemente, en otro modo de realización, a es 0 o c es 0.

Los grupos R' y R" preferentes incluyen H; OH; grupos alquilo y alcoxi. Los grupos alquilo preferentes son grupos alquilo C1 a C3. Los grupos alcoxi preferentes son grupos alcoxi C1 a C3. En las fórmulas (I) y (II) anteriores, es preferente que R' sea OH o un grupo alcoxi, preferentemente OH o un grupo alcoxi C1 a C3. Además, es preferente que R" sea H o un grupo alquilo, preferentemente H o un grupo alquilo C1 a C3. Un polímero particularmente preferente tiene la fórmula general (III): $R'-(CH_2-CH_2-O)_k-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-(CH_2-CH_2-O)_m-R"$ (III), en la que R', R", k, n, y m son, independientemente, como se define anteriormente en cualquier lugar. Un polímero preferente adicional tiene la fórmula general (IV): $OH-(CH_2-CH_2-O)_k-(CH_2-CH(R)-O)_n-(CH_2-CH_2-O)_m-H$ (IV), en la que R, k, n, y m son, independientemente, como se define anteriormente en cualquier lugar. Se apreciará que, en virtud de los pesos moleculares preferentes para el agente antiensuciamiento y los contenidos preferentes de óxido de etileno en el presente agente antiensuciamiento dado anteriormente, pueden obtenerse los valores preferentes para a, b, c, k, n, y m. Preferentemente, el porcentaje ponderal de óxido de etileno en el agente antiensuciamiento está en el intervalo de un 5 a un 40 %, más preferentemente de un 8 a un 30 %, incluso más preferentemente de un 10 a un 20 %, lo más preferentemente de aproximadamente un 10 %. En un modo de realización, el copolímero de óxido de etileno/óxido de propileno tiene un peso molecular (PM) mayor de 1000 Dalton, preferentemente mayor de 2000 Dalton, más preferentemente en el intervalo de 2000-4500 Dalton.

Los ejemplos de agentes antiensuciamiento disponibles comercialmente adecuados incluyen aquellos bajo el nombre comercial Armostat® (tal como Armostate 300 (N,N-bis (2-hidroxietil)-alquil (C10-C20)amina), Armostate 410 (bis(2-hidroxietil)cocoamina) y Armostat® 600 (N,N-bis(2-hidroxietil)amina) de Akzo Nobel Corporation; aquellos bajo el nombre comercial Chemax X997® (>50 % de cloruro de dicocoalquil-dimetil amonio, aproximadamente un 35 % de 1-hexeno, <2 % de isopropanol y <1 % de hexano); aquellos bajo el nombre comercial Atmer 163 (N,N-bis(2-hidroxietil)alquilamina) de ICI Americas; aquellos bajo el nombre comercial Statsafe 6000 (ácido dodecilbencenosulfónico) de Innospec Limited; aquellos bajo el nombre comercial Octastat® 3000 (aproximadamente un 40-50 % de tolueno, aproximadamente un 0-5 % de propan-2-ol, aproximadamente un 5-15 % de DINNSA (ácido dinonilnaftalenosulfónico), aproximadamente un 15-30 % de nafta disolvente, aproximadamente un 1-10 % de polímero secreto comercial que contiene N, y aproximadamente un 10-20 % de polímero secreto comercial que contiene S) de Octel Performance Chemicals; aquellos bajo el nombre comercial Kerostate 8190 (aproximadamente un 10-20 % de alquenos (polímero con dióxido de azufre), aproximadamente un 3-8 % de ácido bencenosulfónico (derivados de 4-sec-alquilo C10-13) y disolvente orgánico de BASF, aquellos bajo el nombre comercial Stadis® 450 (aproximadamente un 14 % en peso de poli(sulfato de buteno), aproximadamente un 3 % en peso de polímero de aminoetanolepiclorohidrina, aproximadamente un 13 % en peso de ácido alquilbencenosulfónico, aproximadamente un 70 % en peso de tolueno y cantidades traza de sal de amonio cuaternario de alquilo alifático y alcohol propílico) de E. I. Du Pont de Nemours & Co.;

Synperonic PEL121 (copolímero de bloques de óxido de etileno-óxido de propileno-óxido de etileno, aproximadamente un 10 % de óxido de propileno, PM de aproximadamente 4400 Da) de Uniqema y similares.

Los ejemplos preferentes de agentes antiensuciamiento para su uso en la invención son Stadis 450, Statsafe 6000 y Synperonic PEL121. Stadis 450 y Statsafe 6000 se usan preferentemente para catalizadores de Ziegler-Natta. Synperonic PEL121 es particularmente preferente para su uso con catalizadores de metaloceno.

Preferentemente, el agente antiensuciamiento se suministra al reactor como una composición con un disolvente, preferentemente disuelto en un disolvente. Preferentemente, el disolvente se selecciona de compuestos alifáticos C4-C10 y olefínicos. Preferentemente, el disolvente se selecciona de compuestos C4-C10 insaturados (olefinas). En un modo de realización, dicho disolvente se selecciona de hexano, hexeno, ciclohexano o heptano. Lo más preferentemente, el disolvente es hexeno.

Preferentemente, la composición antiensuciamiento comprende al menos un 0,1 %, más preferentemente al menos un 0,5 %, más preferentemente al menos un 1 % y preferentemente como máximo un 50 %, más preferentemente como máximo un 30 % y más preferentemente como máximo un 10 % en peso de agente antiincrustante.

Preferentemente, el agente antiensuciamiento se usa en el reactor de bucle a un nivel de 0,1 a 50 ppm en la suspensión de polímero, preferentemente de 1 a 20 ppm, preferentemente de 1 a 10 ppm, aún más preferentemente de 1 a 5 ppm, aún más preferentemente de 1 a 3 ppm.

En un modo de realización, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de poliolefina en un reactor de bucle, comprendiendo dicho reactor de bucle tuberías interconectadas, que definen una trayectoria del reactor, y una bomba axial que comprende un motor, un eje y un impulsor, en el que al menos un agente antiensuciamiento se introduce en dicho reactor de bucle a través de una línea (manguito) a lo largo del eje de dicha bomba.

En un modo de realización, dicha poliolefina se produce en condiciones de suspensión.

Dicho procedimiento comprende la etapa de preparar una suspensión suministrando en dicho diluyente del reactor

de bucle monómeros; catalizador; agente antiincrustante; opcionalmente hidrógeno; opcionalmente uno o más comonómeros; y opcionalmente agente de activación; y hacer circular dicha suspensión a través de dicho reactor de bucle por medio de la bomba. De acuerdo con la invención, al menos parte del agente antiensuciamiento se introduce en el reactor a través de un manguito dispuesto alrededor de al menos parte del eje de la bomba.

Como se usa en el presente documento, el término "monómero" se refiere a compuesto de olefina que se va a polimerizar. Los ejemplos de monómeros de olefina son etileno y propileno. Preferentemente, la invención se refiere a etileno.

En un modo de realización preferente, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de polietileno en un reactor de bucle, comprendiendo dicho reactor de bucle tuberías interconectadas, que definen una trayectoria del reactor, y una bomba axial que comprende un motor, un eje y un impulsor, en el que el agente antiensuciamiento se introduce en dicho reactor de bucle a través de un manguito dispuesto alrededor de al menos parte del eje de dicha bomba.

En un modo de realización, dicha poliolefina es polietileno. La presente invención es particularmente adecuada para el procedimiento de polimerización para preparar polietileno y, preferentemente, para preparar polietileno monomodal o bimodal. El etileno se polimeriza en un diluyente líquido en presencia de un catalizador, opcionalmente un agente de activación, opcionalmente un comonómero, opcionalmente hidrógeno y opcionalmente otros aditivos, produciendo de ese modo la suspensión de polimerización.

Como se usa en el presente documento, la expresión "suspensión de polimerización" o "suspensión de polímero" o "suspensión" significa sustancialmente una composición de múltiples fases que incluye al menos sólidos de polímero y una fase líquida, siendo la fase líquida la fase continua. Los sólidos incluyen catalizador y una olefina polimerizada, tal como polietileno. Los líquidos incluyen un diluyente inerte, tal como isobutano, monómero disuelto tal como el etileno, comonómero, agentes de control de peso molecular, tales como hidrógeno, agentes antiestáticos, agentes antiincrustantes, eliminadores y otros aditivos del procedimiento.

Como se usa en el presente documento, el término "diluyente" se refiere a diluyentes en forma líquida, es decir, en un estado líquido, líquido a temperatura ambiente y, preferentemente, líquido en las condiciones de presión del reactor de bucle. Los diluyentes que son adecuados para usarse de acuerdo con la presente invención pueden comprender, pero no se limitan a, diluyentes de hidrocarburo tales como disolventes de hidrocarburo alifático, cicloalifático y aromático, o versiones halogenadas de dichos disolventes. Los disolventes preferentes son hidrocarburos saturados C12 o inferiores, de cadena lineal o de cadena ramificada, hidrocarburos saturados C5 a C9 alicíclicos o aromáticos o hidrocarburos C2 a C6 halogenados. Los ejemplos ilustrativos no limitantes de disolventes son butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, metilciclopentano, metilciclohexano, isooctano, benceno, tolueno, xileno, cloroformo, clorobencenos, tetracloroetileno, dicloroetano y tricloroetano. En un modo de realización preferente de la presente invención, dicho diluyente es isobutano. Sin embargo, debe quedar claro a partir de la presente invención que también se puede aplicar otros diluyentes de acuerdo con la presente invención.

La polimerización adecuada de etileno incluye, pero no se limitar a, la homopolimerización de etileno, la copolimerización de etileno y un comonómero de 1-olefina superior.

Como se usa en este documento, el término "comonómero" se refiere a comonómeros de olefina que son adecuados para polimerizarse con monómeros de etileno. Los comonómeros pueden comprender, pero no se limitan a, alfa-olefinas C3-C20 alifáticas. Los ejemplos de alfa-olefinas C3-C20 alifáticas adecuadas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno. El término "copolímero" se refiere a un polímero, que se prepara ligando dos tipos diferentes en la misma cadena de polímero. El término "homopolímero" se refiere a un polímero que se prepara ligando monómeros de etileno, en ausencia de comonómeros. En un modo de realización de la presente invención, dicho comonómero es 1-hexeno.

En un modo de realización preferente, se usan reactivos que comprenden el monómero etileno, isobutano como diluyente de hidrocarburo, un catalizador, al menos un agente antiincrustante, el comonómero 1-hexeno.

Como se usa en el presente documento, el término "catalizador" se refiere a una sustancia que provoca un cambio en la velocidad de una reacción de polimerización sin que ella misma se consuma en la reacción. En la presente invención es especialmente aplicable a los catalizadores adecuados para la polimerización de etileno en polietileno. Estos catalizadores se denominarán como catalizadores de polimerización de etileno o catalizadores de polimerización. En la presente invención es especialmente aplicable a catalizadores de polimerización de etileno, tales como catalizadores de metaloceno y/o catalizadores de Ziegler-Natta.

En un modo de realización de la presente invención, dicho catalizador es un catalizador de metaloceno. La expresión "catalizador de metaloceno" se usa en el presente documento para describir cualquier complejo de metal de transición que consiste en átomos de metal unidos a uno o más ligandos. Los catalizadores de metaloceno son compuestos de los metales de transición del grupo IV de la tabla periódica, tales como titanio, circonio, hafnio, etc., y tienen una estructura coordinada con un compuesto de metal y ligandos compuesta de uno o dos grupos de

ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo o sus derivados. El uso de catalizadores de metaloceno en la polimerización de polietileno tiene diversas ventajas. La clave de los metalocenos es la estructura del complejo. La estructura y geometría del metaloceno se pueden variar para adaptarse a la necesidad específica del productor dependiendo del polímero deseado. Los metalocenos comprenden un sitio de metal único, que permite un mayor control de la ramificación y la distribución del peso molecular del polímero. Los monómeros se insertan entre el metal y la cadena creciente de polímero.

En un modo de realización, el catalizador de metaloceno tiene una fórmula general (I) o (II):

$(Ar)_2MQ_2$ (I);

o

$R^1(Ar)_2MQ_2$ (II)

en la que los metalocenos de acuerdo con la fórmula (I) son metalocenos no unidos en puente y los metalocenos de acuerdo con la fórmula (II) son metalocenos unidos en puente;

en la que dicho metaloceno de acuerdo con la fórmula (I) o (II) tiene dos Ar unidos a M, que pueden ser iguales o diferentes entre sí;

en la que Ar es un anillo, grupo o resto aromático y en la que cada Ar se selecciona independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo, en el que cada uno de dichos grupos puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente del grupo que consiste en halógeno, un hidrosililo, un grupo SiR^2_3 en el que R^2 es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y en la que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P; en la que M es un metal de transición M seleccionado del grupo que consiste en titanio, circonio, hafnio y vanadio; y preferentemente es circonio;

en la que cada Q se selecciona independientemente del grupo que consiste en halógeno; un hidrocarboxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y en la que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P; y

en la que R^1 es un grupo o resto divalente que une en puente los dos grupos Ar y seleccionado del grupo que consiste en un alquileno C_1-C_{20}, un germanio, un silicio, un siloxano, una alquilfosfina y una amina, y en la que dicho R^1 está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente del grupo que consiste en halógeno, un hidrosililo, un grupo SiR^3_3en el que R^3 es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y en la que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, o, F, Cl y P.

La expresión "hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono" como se usa en el presente documento pretende hacer referencia a un resto seleccionado del grupo que comprende un alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado; cicloalquilo C_3-C_{20}; arilo C_6-C_{20}; alquilarilo C_7-C_{20} y arilalquilo C_7-C_{20}, o cualquier combinación de los mismos. Los grupos hidrocarbilo de ejemplo son metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, isoamilo, hexilo, isobutilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, cetilo, 2-etilhexilo y fenilo. Los átomos de halógeno de ejemplo incluyen cloro, bromo, flúor y yodo y de estos átomos de halógeno, son preferentes el flúor y el cloro.

Los ejemplos ilustrativos de catalizadores de metaloceno comprenden, pero no se limitan a, dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio (Cp_2ZrCl_2), dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio (Cp_2TiCl_2), dicloruro de bis(ciclopentadienil)hafnio (Cp_2HFCl_2); dicloruro de bis(tetrahidroindenil)circonio, dicloruro de bis(indenil)circonio y dicloruro de bis(n-butil-ciclopentadienil)circonio; dicloruro de etilenbis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio, dicloruro de etilenbis(1-indenil)circonio, dicloruro de dimetilsililenbis(2-metil-4-fenil-inden-1-il)circonio, dicloruro de difenilmetilen(ciclopentadienil)(fluoren-9-il)circonio y dicloruro de dimetilmetilen[1-(4-terc-butil-2-metil-ciclopentadienil)](fluoren-9-il)circonio.

Los catalizadores de metaloceno se proporcionan preferentemente en un soporte sólido. El soporte puede ser un sólido inerte, orgánico o inorgánico, que sea químicamente no reactivo con cualquiera de los componentes del catalizador de metaloceno convencional. Los materiales de soporte adecuados para el catalizador en soporte de la presente invención incluyen óxidos inorgánicos sólidos, tales como sílice, alúmina, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de torio, así como óxidos mixtos de sílice y uno o más óxidos de metal del grupo 2 o 13, tales como óxidos mixtos de sílice-magnesia y sílice-alúmina. La sílice, la alúmina y los óxidos mixtos de sílice y uno o más óxidos de metal del grupo 2 o 13 son materiales de soporte preferentes. Los ejemplos preferentes de dichos óxidos mixtos son las sílice-alúminas. El más preferente es sílice. La sílice puede estar en forma granular, aglomerada, pirógena u otra forma. El soporte es preferentemente un compuesto de sílice. En un modo de realización preferente, el catalizador de metaloceno se proporciona en un soporte sólido, preferentemente un soporte de sílice. En un modo de realización, el catalizador para su uso en el presente procedimiento es un catalizador de metalocenoalumoxano en soporte que consiste en un metaloceno y un alumoxano que están unidos sobre un soporte de sílice porosa.

En otro modo de realización de la presente invención, dicho catalizador es un catalizador de Ziegler-Natta. La expresión "catalizador de Ziegler-Natta" o "catalizador ZN" se refiere a catalizadores que tienen una fórmula general M^1X_v, en la que M^1 es un compuesto de metal de transición seleccionado del grupo IV a VII, en la que X es un halógeno y en la que v es la valencia del metal. Preferentemente, M^1 es un metal del grupo IV, grupo V o grupo VI, más preferentemente titanio, cromo o vanadio y lo más preferentemente titanio. Preferentemente, X es cloro o bromo, y lo más preferentemente, cloro. Los ejemplos ilustrativos de los compuestos de metal de transición comprenden, pero no se limitan a, $TiCl_3$, $TiCl_4$. Los catalizadores ZN adecuados para su uso en la invención se describen en el documento US6930071 y el documento US6864207, que se incorporan en el presente documento por referencia.

En un modo de realización, el catalizador se añade al reactor como una suspensión de catalizador. Como se usa en el presente documento, la expresión "suspensión de catalizador" se refiere a una composición que comprende partículas sólidas de catalizador y un diluyente. Las partículas sólidas se pueden suspender en el diluyente, de forma espontánea o por técnicas de homogeneización, tales como mezcla. Las partículas sólidas se pueden distribuir de forma no homogénea en un diluyente y formar un sedimento o depósito.

Opcionalmente, se usa agente de activación en los procedimientos de acuerdo con la invención. La expresión "agente de activación" se refiere a materiales que se pueden usar en conjunción con un catalizador para mejorar la actividad del catalizador durante la reacción de polimerización. En la presente invención, particularmente se refiere a un compuesto de organoaluminio, que está opcionalmente halogenado, que tiene la fórmula general $AlR^{11}R^{12}R^{13}$ o $AlR^{11}R^{12}Y$, en la que R^{11}, R^{12}, R^{13} es un alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y R^{11}, R^{12}, R^{13} pueden ser iguales o diferentes y en la que Y es hidrógeno o un halógeno, como se divulga en el documento US6930071 y el documento US6864207, que se incorporan en el presente documento por referencia. Los agentes de activación preferentes son trietil aluminio (TEAI), triisobutil aluminio (TIBAI), trimetil aluminio (TMA) y metil-metiletil aluminio (MMEAI). El TEAI es particularmente preferente. En un modo de realización, el agente de activación se añade al reactor de bucle en una suspensión de agente de activación a una concentración de menos de un 90 % en peso de la composición de suspensión de agente de activación, más preferentemente de un 10 a un 50 % en peso, por ejemplo, de aproximadamente un 20 % en peso. Preferentemente, la concentración del agente de activación en el reactor de bucle es menor que 200 ppm, más preferentemente de 10 a 100 partes por millón, lo más preferentemente de 20-70 ppm y, por ejemplo, de aproximadamente 50 ppm.

La polimerización se puede realizar sobre un amplio intervalo de temperaturas. Preferentemente, la temperatura está dentro del intervalo de aproximadamente 0 ºC a aproximadamente 110 ºC. Un intervalo más preferente es de aproximadamente 60 ºC a aproximadamente 100 ºC, más preferentemente de aproximadamente 80 a 110 ºC.

La presión del reactor se mantiene preferentemente entre 20 y 100 bar, de 30 a 50 bar, más preferentemente a una presión de 37 a 45 bar. En un modo de realización, el flujo de la suspensión se puede establecer entre 5 y 15 m/s.

El reactor de bucle de la presente invención comprende tuberías interconectadas, que definen una trayectoria del reactor. El reactor se carga con reactivos usados en la reacción de polimerización de la invención, como se describe a continuación.

Preferentemente, el reactor de bucle usado en la presente invención contiene una bomba, más preferentemente una bomba axial. Las bombas axiales permiten que el fluido entre en el impulsor de forma axial. Descargan fluido de forma casi axial, bombeando (haciendo circular) el líquido en una dirección que es paralela al eje del rotor. Preferentemente, la bomba comprende un impulsor, un eje (o eje del rotor) y un motor.

Preferentemente, el impulsor de la bomba contiene al menos 4 álabes, más preferentemente al menos 5 álabes, lo más preferentemente 6 álabes. El término "álabe" se refiere a una aleta o perfil aerodimámico, conectada de forma radial al eje. Los álabes forman colectivamente el impulsor, que mueve el fluido girando. Los álabes se pueden fijar directamente sobre el eje o, de forma alternativa, se pueden fijar sobre un cubo, que se puede colocar alrededor del eje.

Preferentemente, el eje de la bomba gira y se extiende hacia el exterior a través de la pared de la tubería (o tubo) del reactor de bucle, preferentemente en un recodo en forma de L de la trayectoria del reactor, en la que se conecta al motor.

Preferentemente, el motor de la bomba de forma acciona de forma directa o indirecta (por ejemplo, mediante acoplamiento magnético) el eje del rotor. Preferentemente, el motor es un motor eléctrico.

Preferentemente, el impulsor se conecta al eje que se extiende a través de la pared del reactor y se conecta al motor externo. Preferentemente, los álabes y/o el cubo y/o el eje se fabrican de inox (denominado, de forma alternativa, como acero inoxidable o acero resistente a la corrosión).

Preferentemente, la bomba se coloca en un recodo del reactor de bucle. Preferentemente, el impulsor se coloca en o corriente arriba del recodo en el reactor de bucle.

Preferentemente, al menos parte del eje de la bomba está provisto de un manguito. Preferentemente, de acuerdo

con la invención, al menos parte del agente antiensuciamiento se introduce en dicho reactor de bucle a través de un manguito dispuesto alrededor de al menos parte del eje de dicha bomba. Preferentemente, el espacio entre el manguito y el eje proporciona una línea para suministrar el agente antiensuciamiento al reactor. Preferentemente, el agente antiensuciamiento se suministra al impulsor. Preferentemente, el manguito y el eje proporcionan una salida para el agente antiensuciamiento situado en la proximidad del impulsor y, más preferentemente, en el lado del impulsor unido al eje de dicha bomba. El extremo opuesto del manguito está preferentemente sellado. En un modo de realización preferente, la proximidad del impulsor se puede definir en el mismo segmento de tubería del reactor de bucle. Preferentemente, el agente antiensuciamiento se introduce en el reactor de bucle contra el impulsor, más preferentemente corriente abajo del impulsor.

En un modo de realización, dicho procedimiento se realiza en un reactor de bucle doble. Preferentemente, dicho reactor de bucle doble comprende dos reactores de bucle conectados en serie.

En un modo de realización, el agente antiensuciamiento se introduce en el primer reactor de bucle del reactor de bucle doble a través de un manguito dispuesto alrededor de al menos parte del eje de la bomba del primer reactor de bucle.

En un modo de realización, el presente procedimiento se usa para producir, en dos reactores conectados entre sí en serie, una resina de polietileno que tiene una distribución bimodal de peso molecular. Posteriormente, se aísla el producto de polietileno, preferentemente se seca y preferentemente se extruye en forma de gránulos.

La adición del agente antiensuciamiento a través de un manguito dispuesto alrededor de al menos parte del eje de la bomba tiene la ventaja de reducir o prevenir la obstrucción del equipo.

La invención se puede entender en detalle con referencia a los modos de realización ilustrados en las figuras 1, 2 y 3.

La figura 1 representa una vista en sección transversal esquemática de una bomba 101 que se puede usar en los procedimientos de acuerdo con el modo de realización de la presente invención. La bomba 101 se encuentra en una recodo de una tubería 104 de un reactor de bucle. La bomba 101 produce un flujo en la trayectoria del reactor ilustrada por la flecha 108. La bomba 101 comprende el impulsor 103, un manguito 101-5 dispuesto alrededor de un eje 101-3 y un motor 102. La línea 101-1 usada para el agente antiensuciamiento está colocada entre el eje 101-3 y el manguito 101-5 y tiene los sellos 101-2 en un extremo. La línea 101-1 conduce al impulsor 103 y se suministra al menos parte del agente antiensuciamiento contra el lado del impulsor 103 unido al eje de la bomba 101, creando un flujo ilustrado por la flecha 101-4. En este modo de realización ilustrado, el agente antiensuciamiento se suministra contra de los impulsores 103 de dicha bomba 101.

La figura 2 representa un reactor de bucle único 100 de acuerdo con un modo de realización de la invención, que consiste en una pluralidad de tuberías interconectadas 104. Se entenderá que, aunque el reactor de bucle 100 se ilustra con seis tuberías verticales, dicho reactor de bucle 100 puede estar equipado con menos o más tuberías, tal como 4 o más tuberías, por ejemplo, entre 4 y 6 tuberías verticales. Las secciones verticales de los segmentos de tubería 104 están provistas preferentemente de camisas de calentamiento 105. El calor de polimerización se puede extraer por medio de agua de refrigeración que circula en estas camisas 105 del reactor.

Los reactivos tales como el diluyente, el monómero, los comonómeros opcionales y los aditivos de la reacción se pueden introducir en el reactor 100 por la línea 107. El catalizador, opcionalmente en conjunción con un agente de activación, se puede inyectar en el reactor 100 a través del conducto 106. En un modo de realización preferente, los catalizadores se introducen justo corriente arriba de la bomba de circulación, y el diluyente, el monómero, los comonómeros opcionales y los aditivos de la reacción se introducen justo corriente abajo de la bomba de circulación.

La suspensión de polimerización se hace circular de forma direccional a lo largo del reactor de bucle 100 como se ilustra por las flechas 108 por una o más bombas, tales como la bomba de flujo axial 101. La bomba se puede accionar por un motor eléctrico 102. Como se usa en el presente documento, el término "bomba" incluye cualquier dispositivo de accionamiento compresor, que eleva la presión de un fluido, por medio, por ejemplo, de un pistón o un conjunto de impulsores giratorios 103.

De acuerdo con un modo de realización de la presente invención, el agente antiensuciamiento se introduce a través del manguito dispuesto alrededor de al menos parte del eje de la bomba 101. El espacio entre el manguito y el eje proporciona una línea 101-1 para suministrar el agente antiensuciamiento al reactor.

El reactor ilustrado 1 está provisto además de cuatro ramales de sedimentación 109 conectados a las tuberías del reactor 100. Se entenderá que, aunque el reactor de bucle 100 se ilustra con cuatro ramales de sedimentación 109, dicho reactor de bucle 100 puede estar equipado con menos o más ramales de sedimentación. A medida que avanza la polimerización, se acumula suspensión de polímero en estos ramales de sedimentación 109. Los ramales de sedimentación 109 están provistos de una válvula de aislamiento 110. Estas válvulas 110 están abiertas en condiciones normales y se pueden cerrar, por ejemplo, para aislar un ramal de sedimentación 109 de su funcionamiento. Además, los ramales de sedimentación están provistos de válvulas de impulso o descarga de producto 111. Las válvulas de descarga 111 pueden ser cualquier tipo de válvula, que pueda permitir la descarga

continua o periódica de la suspensión de polímero, cuando están completamente abiertas. La suspensión de polímero sedimentada en los ramales de sedimentación 109 se retira por medio de líneas ultrarrápidas 113 hasta una zona de recuperación de producto (no mostrada).

La figura 3 representa un reactor de bucle doble con un primer reactor 100 conectado en serie al segundo reactor 116. Los reactores comprenden una pluralidad de tuberías interconectadas 104. Las secciones verticales de los segmentos de tuberías interconectadas 104 están provistas preferentemente de camisas de calentamiento 105 para extraer el calor por medio de agua de refrigeración. Los reactivos se introducen en el reactor 100 por la línea 107. El catalizador, opcionalmente en conjunción con un agente de activación, se puede inyectar en el reactor 100 a través del conducto 106. La suspensión de polimerización se hace circular de forma direccional a lo largo del reactor de bucle 100 como se ilustra por las flechas 108 por una o más bombas, tales como una bomba de flujo axial 101. La bomba 101 se acciona por un motor eléctrico 102 y comprende un conjunto de impulsores giratorios 103. De acuerdo con un modo de realización de la presente invención, el agente antiensuciamiento se introduce a través de un manguito dispuesto alrededor de al menos parte del eje de la bomba 101. El espacio entre el manguito y el eje proporciona una línea 101-1 para suministrar el agente antiensuciamiento al reactor.

Los dos reactores de bucle 100 y 116 están conectados en serie a través de los ramales de sedimentación 109 del primer reactor de bucle 100. Se entenderá que, aunque el reactor de bucle 100 se ilustra con cuatro ramales de sedimentación 109, dicho reactor de bucle 100 puede estar equipado con menos o más ramales de sedimentación. Los ramales de sedimentación 109 del primer reactor de bucle 100 están provistos preferentemente de una válvula de aislamiento 110. Además, los ramales de sedimentación pueden estar provistos de válvulas de descarga 111. Corriente abajo de la válvula 111 en la salida del ramal de sedimentación 109 de dicho primer reactor 100, se proporciona una línea de transferencia 112 que permite transferir la suspensión de polímero sedimentada en el ramal de sedimentación 109 al segundo reactor 116, preferentemente a través de una válvula de pistón 115. Estas líneas de transferencia 112 comprenden líneas de transferencia de productos intermedios, en general cilíndricas. A lo largo de la línea de transferencia 112, una válvula de tres pasos 114 puede desviar el flujo hasta una zona de recuperación de producto si el reactor de múltiples bucles tiene que usarse en una configuración paralela.

Los reactivos se introducen en el reactor 116 por la línea 107, y la suspensión de polímero sedimentada del primer reactor 100 por la línea 112 a través de la válvula 115. La suspensión de polimerización se hace circular de forma direccional a lo largo del segundo reactor de bucle 116 como se ilustra por las flechas 108 por la bomba de flujo axial 1010. La bomba 1010 se acciona por un motor eléctrico 1020 y comprende un conjunto de impulsores giratorios 1030. La bomba 1010 también puede estar provista de un manguito alrededor de al menos parte del eje de la bomba para introducir agente antiensuciamiento al segundo reactor de bucle 116, preferentemente también se añade catalizador al segundo reactor.

El segundo reactor 116 también está provisto de cuatro ramales de sedimentación 109. Se entenderá que, aunque el reactor de bucle 116 se ilustra con cuatro ramales de sedimentación 109, dicho reactor de bucle 116 puede estar equipado con menos o más ramales de sedimentación. Los ramales de sedimentación 109 del segundo reactor de bucle 116 están provistos preferentemente de una válvula de aislamiento 110 y las válvulas de de impulso o descarga de producto 111. La suspensión de polímero sedimentada en las ramales de sedimentación 109 del segundo reactor 116 se puede retirar por medio de una o más líneas de recuperación de producto 113, por ejemplo, hasta una zona de recuperación de producto.

La presente invención también abarca el uso de un agente antiensuciamiento para prevenir o reducir los ensuciamientos de un reactor de bucle, que comprende una bomba con un eje y un impulsor, introduciendo el agente antiensuciamiento en el reactor de bucle contra el lado del impulsor que está conectado al eje de dicha bomba. En un modo de realización, al menos parte del agente antiensuciamiento se introduce en el reactor a través de un manguito dispuesto alrededor de al menos parte del eje de dicha bomba. En un modo de realización, todo el agente antiensuciamiento se suministra a través del manguito al reactor.

La presente invención también abarca el uso de un agente antiensuciamiento para prevenir o reducir los ensuciamientos de un reactor de bucle, que comprende una bomba con un eje y un impulsor, introduciendo agente antiensuciamiento en el reactor de bucle a través de un manguito dispuesto alrededor de al menos parte del eje de dicha bomba. Preferentemente, al menos parte del agente antiensuciamiento se suministra contra el lado del impulsor unido al eje de la bomba.

Preferentemente, de acuerdo con la invención, el agente antiensuciamiento se usa para prevenir el bloqueo de un reactor de bucle, más en particular para prevenir el bloqueo de la bomba. Preferentemente, el agente antiensuciamiento se usa para prevenir el bloqueo de un reactor de bucle con una bomba con un impulsor suministrando el agente antiensuciamiento contra el lado del impulsor unido al eje de la bomba después de su introducción al reactor de bucle.

Los siguientes ejemplos no limitantes ilustran la invención.

Ejemplo 1:

Se suministraron monómero de etileno, comonómero, catalizador de Ziegler-Natta, hidrógeno, agente de activación

de TEAl y aproximadamente 18 t/h de diluyente de isobutano a un reactor de bucle doble. Se usó una bomba axial, como se ilustra en la figura 1, para hacer circular la suspensión resultante en el primer reactor de bucle. Se introdujeron 81 g/h de una composición antiensuciamiento de un 2,5% en peso de Stadis 450 disuelta en hexeno (densidad de aproximadamente 0,7 kg/l) (que conduce a aproximadamente 1.157cm^3/h de suministro de agente antiensuciamiento en hexeno) en el primer reactor de bucle. Se obtuvo una suspensión que comprendía partículas de polietileno sólidas en diluyente con aproximadamente 4 ppm de agente antiensuciamiento como una función del diluyente.

El agente antiensuciamiento se introdujo a través del manguito dispuesto alrededor del eje de la bomba y se suministró contra el lado del impulsor unido al eje de dicha bomba bajo lavado con diluyente de isobutano de 750 kg/h, proporcionando aproximadamente 108 ppm de agente antiensuciamiento como una función del diluyente en el suministro de agente antiensuciamiento a través de la bomba.

El funcionamiento de la bomba fue estable durante la polimerización, las condiciones del procedimiento estaban bien controladas, se obtuvo un producto final de polímero óptimo.

Ejemplo 2

Se suministraron monómero de etileno, comonómero, un catalizador de metaloceno, hidrógeno, agente de activación y aproximadamente 12,25 t/h de diluyente a un reactor de bucle único. Se usó una bomba axial para bombear la suspensión resultante. Se introdujeron 12,25 g/h de una composición antiensuciamiento que comprendía agente antiensuciamiento de un 2,5 % de Synperonic PEL121 disuelto en hexeno (densidad de aproximadamente de 0,7 kg/l) en el reactor (por lo tanto, aproximadamente 700 cm^3/h de suministro de agente antiensuciamiento en hexeno). El agente antiensuciamiento se introdujo a través del manguito dispuesto alrededor del eje de la bomba y se suministró contra el lado del impulsor unido al eje de dicha bomba bajo lavado con diluyente de isobutano de 750 kg/h en el recodo de la trayectoria de reactor alrededor del impulsor de la bomba, proporcionando aproximadamente 16,3 ppm de agente antiensuciamiento como una función del diluyente en el suministro de agente antiensuciamiento a través de la bomba. Se obtuvo una suspensión que comprendía partículas de polietileno sólidas en diluyente con aproximadamente 1 ppm de agente antiensuciamiento como una función del diluyente. El funcionamiento de la bomba fue estable durante la polimerización, las condiciones del procedimiento estaban bien controladas, se obtuvo un producto final de polímero óptimo.

Ejemplo 3

Configuración 1 (de acuerdo con un modo de realización de la invención): Se suministraron monómero de etileno, comonómero, catalizador de Ziegler-Natta, hidrógeno, agente de activación de TEAl y aproximadamente 15 t/h de diluyente de isobutano a un reactor de bucle doble. Se usó una bomba axial, como se ilustra en la figura 1, para hacer circular la suspensión resultante en el primer reactor de bucle. Se introdujeron 69,3 g/h de una composición antiensuciamiento de un 2,5% en peso de Stadis 450 disuelta en hexeno (que conduce a aproximadamente 985 cm^3/h de suministro de agente antiensuciamiento en hexeno) en el primer reactor de bucle. El agente antiensuciamiento se introdujo a través del manguito dispuesto alrededor del eje de la bomba y se suministró contra el lado del impulsor unido al eje de dicha bomba bajo lavado con diluyente de isobutano de 750 kg/h, proporcionando aproximadamente 110 ppm de agente antiensuciamiento como una función del diluyente en el suministro de agente antiensuciamiento a través de la bomba.

Configuración 2 (comparativa): Se suministraron monómero de etileno, comonómero, catalizador de Ziegler-Natta, hidrógeno, agente de activación de TEAl y aproximadamente 15 t/h de diluyente de isobutano a un reactor de bucle doble. Se usó una bomba axial, como se ilustra en la figura 1, para hacer circular la suspensión resultante en el primer reactor de bucle.

Se introdujeron 68 g/h de una composición antiensuciamiento de un 2,5% en peso de Stadis 450 disuelta en hexeno en el suministro de monómero (que conduce a aproximadamente 976 cm^3/h de suministro de agente antiensuciamiento en hexeno) en el primer reactor de bucle.

Se introdujeron 750 kg/h de isobutano en el manguito dispuesto alrededor del eje de la bomba y se suministraron contra el lado del impulsor unido al eje de dicha bomba.

Configuración 3 (comparativa): Se suministraron monómero de etileno, comonómero, catalizador de Ziegler-Natta, hidrógeno, agente de activación de TEAl y aproximadamente 15 t/h de diluyente de isobutano a un reactor de bucle doble. Se usó una bomba axial, como se ilustra en la figura 1, para hacer circular la suspensión resultante en el primer reactor de bucle.

Se introdujeron 68 g/h de una composición antiensuciamiento de un 2,5% en peso de Stadis 450 disuelta en hexeno en el suministro de monómero (que conduce a aproximadamente 976 cc/h de suministro de agente antiensuciamiento en hexeno) en el primer reactor de bucle.

Se introdujeron 750 kg/h de isobutano que contenía aproximadamente un 6 % de monómero en el manguito dispuesto alrededor del eje de la bomba y se suministraron contra el lado del impulsor unido al eje de dicha bomba.

Se muestran los resultados de las tres configuraciones en la tabla 1.

Tabla 1

	Configuración 1	Configuración 2	Configuración 3
Vibración de la bomba	Ninguna vibración	Pequeñas vibraciones	Vibraciones importantes
Potencia de la bomba	Estable	Estable	Aumento
Acumulación de polvo	Ninguna acumulación	Acumulación detrás del impulsor	Acumulación a lo largo del eje y detrás del impulsor

Durante la abertura de mantenimiento de la bomba no se encontró acumulación de polímero detrás del impulsor y a lo largo del eje en la configuración 1, en comparación con la configuración 2 y la configuración 3. La presencia del agente antiensuciamiento en la bomba en la configuración 1 prevenía un aumento de las vibraciones de la bomba y mantenía estable la potencia de la bomba.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de una poliolefina en un reactor de bucle en presencia de un agente antiincrustante, comprendiendo dicho reactor de bucle tuberías interconectadas, que definen una trayectoria del reactor, y una bomba axial que comprende un motor, un eje y un impulsor, **caracterizado porque** al menos parte del agente antiensuciamiento se introduce en dicho reactor de bucle a través de un manguito dispuesto alrededor de al menos parte del eje de dicha bomba.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos parte del agente antiensuciamiento se alimenta contra el lado del impulsor que está conectado al eje de dicha bomba.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que todo el agente antiensuciamiento se alimenta a través del manguito al reactor.

4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el agente antiensuciamiento se disuelve a una concentración de un 0,1-10 % en peso en un disolvente.

5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el agente antiensuciamiento se suministra bajo lavado con diluyente, en el que el diluyente se refiere a diluyentes en forma líquida, es decir, en estado líquido, líquido a temperatura ambiente y preferentemente líquido en las condiciones de presión del reactor de bucle.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el diluyente comprende menos de un 15 % en peso de monómero, preferentemente menos de un 10 % en peso, más preferentemente menos de un 5 % en peso, más preferentemente menos de un 1 % en peso de monómero, en el que el monómero se refiere al compuesto de olefina que se va a polimerizar.

7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicha poliolefina se produce en condiciones de suspensión.

8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicho procedimiento se realiza en un reactor de bucle doble.

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el agente antiensuciamiento se introduce en el primer reactor de bucle del reactor de bucle doble a través de un manguito dispuesto alrededor de al menos parte del eje de la bomba del primer reactor de bucle.

10. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la poliolefina es polietileno.

11. Uso de agente antiensuciamiento en la preparación de poliolefinas para prevenir o reducir los ensuciamientos de un reactor de bucle, que comprende una bomba con un eje y un impulsor, introduciendo el agente antiensuciamiento en el reactor de bucle contra el lado del impulsor que está conectado a el eje de dicha bomba.

12. Uso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que al menos parte del agente antiensuciamiento se introduce en el reactor a través de un manguito dispuesto alrededor de al menos parte del eje de dicha bomba.

13. Uso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que todo el agente antiensuciamiento se suministra a través del manguito al reactor.

14. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que el agente antiensuciamiento se disuelve a una concentración de un 0,1-10 % en peso en un disolvente.

15. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 o uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en el que el agente antiensuciamiento comprende agentes catiónicos, agentes aniónicos, agentes no iónicos, agentes organometálicos, agentes poliméricos o mezclas de los mismos.

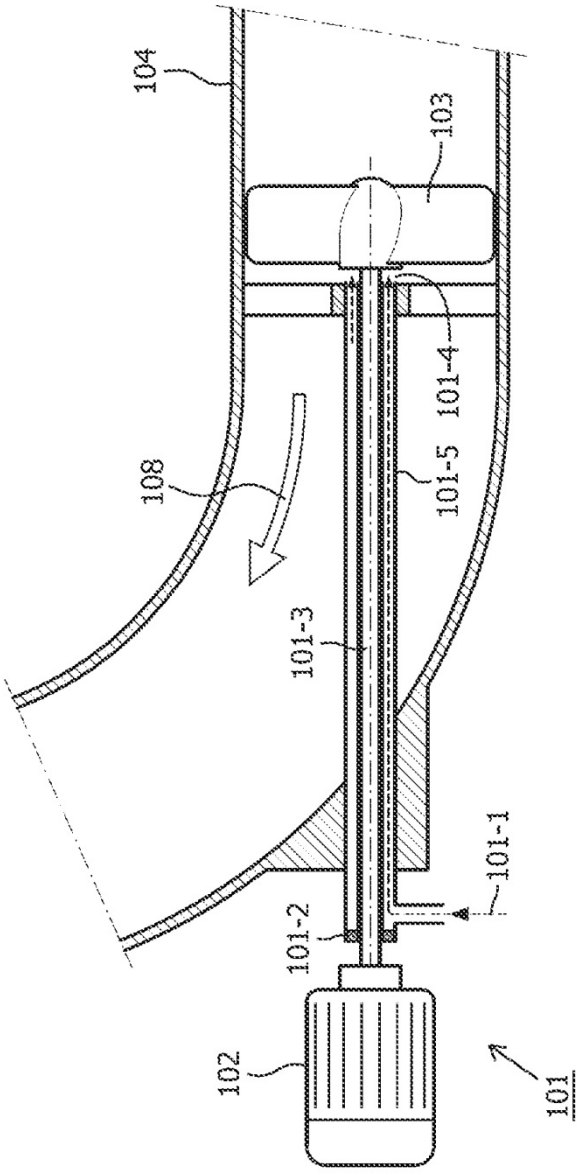

FIG. 1

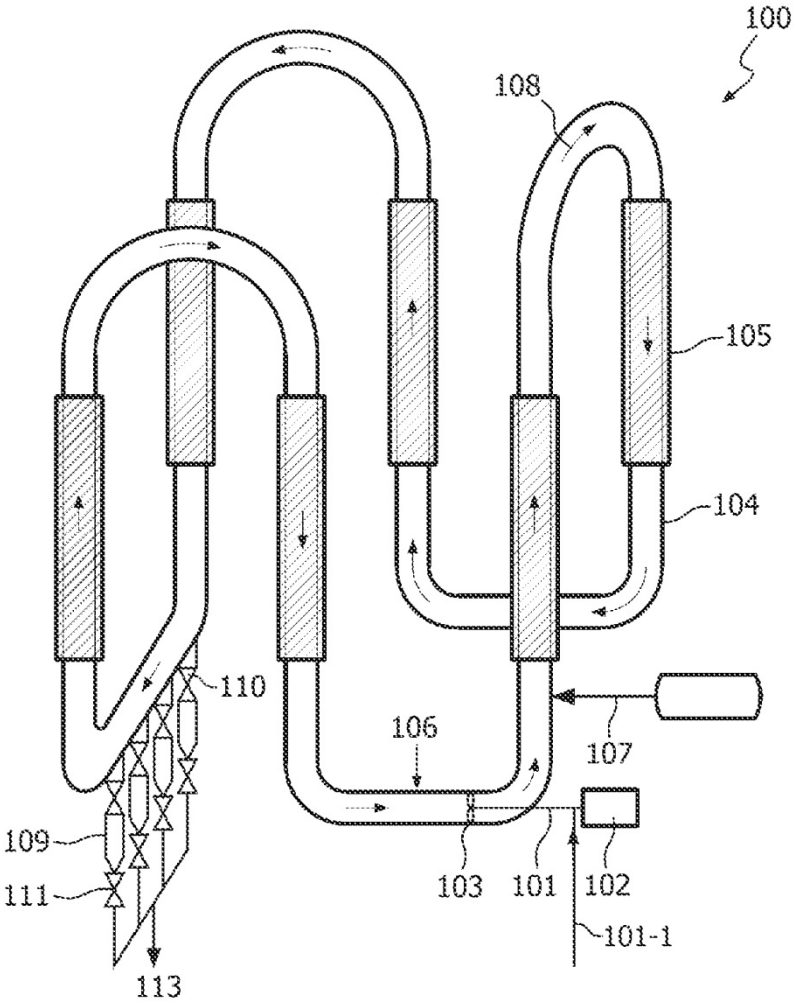

FIG. 2

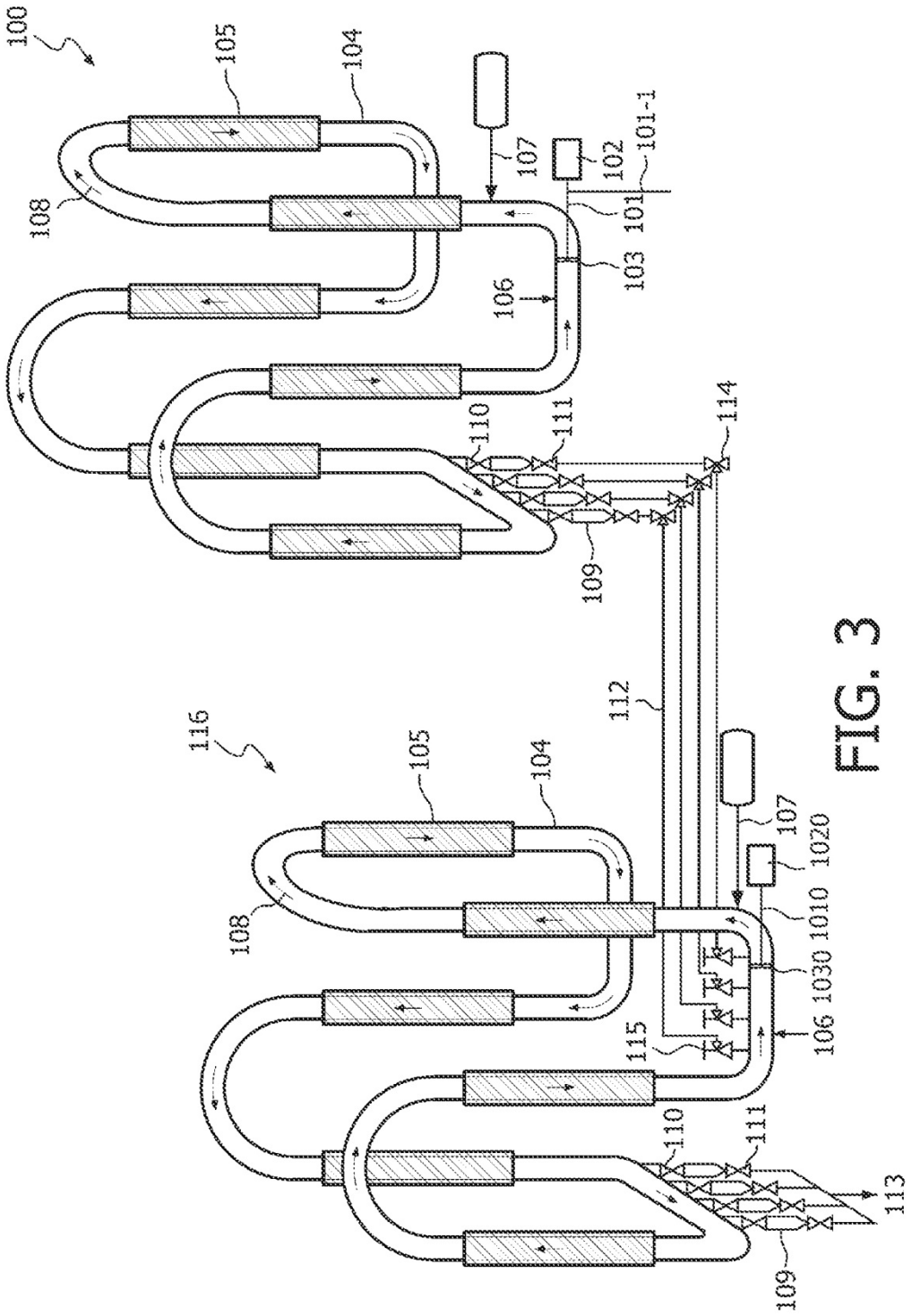
100
105
104
107
102
101-1
101
108
103
106
110
111
114
109
112
116
105
104
107
1020
108
1010
1030
106
115
110
111
113
109

FIG. 3