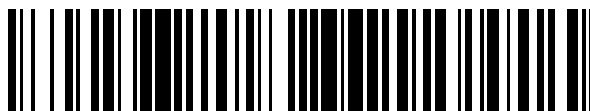


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 896**

51 Int. Cl.:

B01J 8/18 (2006.01)
B01J 8/24 (2006.01)
B01J 8/38 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
B01J 8/08 (2006.01)
B01J 8/10 (2006.01)
B01J 8/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.12.2007** **E 07076126 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018** **EP 2090357**

54 Título: **Sistema reactor y proceso para la polimerización catalítica de olefinas y el uso de tal sistema reactor en la polimerización catalítica de olefinas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.05.2018

73 Titular/es:

BOREALIS TECHNOLOGY OY (100.0%)
P.O.Box 330
06101 Porvoo, FI

72 Inventor/es:

BERGSTRA, MICHIEL;
ERIKSSON, ERIK y
WEICKERT, GUNTER

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 666 896 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).

DESCRIPCION

Sistema reactor y proceso para la polimerización catalítica de olefinas y el uso de tal sistema reactor en la polimerización catalítica de olefinas

5 La presente invención se refiere a un sistema de reactor y a un proceso para la polimerización catalítica de olefinas, y al uso de dicho sistema de reactor para la polimerización catalítica de olefinas

La polimerización catalítica de olefinas emplea entre otros un catalizador del tipo Ziegler-Natta. Se han desarrollado nuevas generaciones de catalizadores para la polimerización de olefinas que incluyen catalizadores de sitio activo único con el fin de obtener una estructura polimérica más regular. Durante la polimerización catalítica, la composición de olefina es sustancialmente constante alrededor de la partícula.

10 Las poliolefinas producidas empleando una generación reciente de catalizadores de Ziegler-Natta tienen una distribución de peso molecular relativamente estrecha. La amplitud de la distribución del peso molecular influye en el comportamiento reológico y en las propiedades mecánicas finales de las poliolefinas producidas.

Con el fin de obtener una distribución de peso molecular multimodal más amplia, se emplean diferentes condiciones de reactor, tales como diferentes concentraciones de monómero, comonómero y/o hidrógeno. Otra opción es el uso
15 de catalizadores específicos y/o combinados.

Tradicionalmente, los reactores en cascada se emplean para aplicar diferentes condiciones de reacción durante la polimerización catalítica con el fin de obtener una distribución de peso molecular amplia o multimodal.

Uno de tales tipos de reactores es un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado. En un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado, las olefinas se polimerizan en presencia de un catalizador de polimerización en una corriente de gas
20 que se mueve hacia arriba. El reactor es típicamente un recipiente cilíndrico vertical que contiene el lecho fluidizado. El lecho comprende partículas de polímero en crecimiento que contienen el catalizador activo dispersado en el mismo. El lecho de polímero se fluidiza con la ayuda del gas de fluidización que comprende el monómero de olefina, eventualmente comonómero(s), eventualmente controladores de crecimiento de cadena o agentes de transferencia de cadena, tales como hidrógeno, y eventualmente gas inerte. El gas de fluidización se introduce en una cámara de
25 entrada en el fondo del reactor. Para asegurarse de que el caudal de gas se distribuye uniformemente sobre el área de la superficie de la sección transversal de la cámara de entrada, el tubo de entrada puede estar equipado con un elemento divisor de caudal como se conoce en la técnica, p.ej. patente de EE.UU. US 4933149 y patente europea EP 684871. Los gases del reactor que salen del reactor se comprimen y se recirculan. Los monómeros de reposición y opcionalmente hidrógeno se añaden según sea necesario. Las partículas arrastradas pueden separarse mediante
30 un ciclón interpuesto y recircularse al reactor de polimerización.

Normalmente, desde la cámara de entrada el caudal de gas pasa hacia arriba a través de una rejilla de fluidización hacia el lecho fluidizado. El propósito de la rejilla de fluidización es dividir el caudal de gas de manera uniforme a través del área de la sección transversal del lecho. Algunas veces, la rejilla de fluidización puede disponerse de tal forma que se establece una corriente de gas que barre las paredes del reactor a lo largo, como se describe en el
35 documento WO 2005/087361. Otros tipos de rejillas de fluidización se describen, entre otros, en los documentos patente de EE.UU. US 4578879, patente europea EP 600414 y patente europea EP 721798. Se ofrece una descripción general en Geldart y Bayens: The Design of Distributors for Gas-fluidised Beds, Powder Technology, Vol. 42, 1985.

El gas de fluidización pasa a través del lecho fluidizado. La velocidad superficial del gas de fluidización debe ser mayor que la velocidad mínima de fluidización de las partículas contenidas en el lecho fluidizado, ya que de lo contrario no se produciría fluidización. Por otro lado, la velocidad del gas debe ser menor que la velocidad de arrastre, ya que de lo contrario todo el lecho sería arrastrado con el gas de fluidización. La velocidad mínima de fluidización y la velocidad de arrastre se pueden calcular cuando se conocen las características de la partícula mediante el uso de prácticas comunes de ingeniería. Se ofrece una descripción general, entre otros en Geldart: Gas
40 Fluidization Technology, J. Wiley & Sons, 1986.

Cuando el gas de fluidización se pone en contacto con el lecho que contiene el catalizador activo, los componentes reactivos del gas, tales como monómeros y agentes de transferencia de cadena, reaccionan en presencia del catalizador para producir el producto polimérico. Al mismo tiempo el gas se calienta por el calor de la reacción

El gas de fluidización que no ha reaccionado se retira de la parte superior del reactor, se comprime y se enfría en un intercambiador de calor para eliminar el calor de reacción. El gas se enfría a una temperatura inferior a la del lecho para evitar que el lecho se sobrecaliente debido a la reacción. Es posible enfriar el gas a una temperatura en la que parte del mismo se condensa. Cuando las gotas de líquido entran en la zona de reacción se vaporizan. El calor de vaporización contribuye a la eliminación del calor de reacción. Este tipo de operación se denomina modo condensado y variaciones de la misma se describen, entre otros, en los documentos WO 2007/025640, patente de
50 EE.UU. US 4543399, patente europea EP 699213 y WO 94/25495. También es posible añadir agentes de condensación en la corriente de gas de recirculación, como se describe en el documento patente europea EP

696293. Los agentes de condensación son componentes no polimerizables, tales como propano, n-pentano, isopentano, n-butano o isobutano, que se condensan al menos parcialmente en el refrigerador.

Antes de entrar en el reactor, se introducen reactivos frescos en la corriente de gas de fluidización para compensar las pérdidas causadas por la reacción y por la extracción del producto. En general, se conoce que se analiza la composición del gas de fluidización y se introducen los componentes del gas para mantener constante la composición. La composición propiamente dicha está determinada por las propiedades deseadas del producto y por el catalizador empleado en la polimerización.

El catalizador se puede introducir en el reactor de varias formas, bien de forma continua o intermitente. Entre otros, WO01/05845 y la patente europea EP 499759 describen tales métodos. Cuando el reactor de fase gaseosa es una parte de un reactor en cascada el catalizador se dispersa habitualmente dentro de las partículas de polímero desde la etapa de polimerización precedente. Las partículas de polímero pueden introducirse en el reactor de fase gaseosa como se describe en los documentos patente europea EP 1415999 y WO 00/26258.

El producto polimérico puede extraerse del reactor de fase gaseosa de forma continua o intermitente. También se pueden emplear combinaciones de estos métodos. La extracción continua se describe, entre otros, en el documento WO 00/29452. La extracción intermitente se describe, entre otros, en los documentos patente de EE.UU. US 4621952, patente europea EP 188125, patente europea EP 250169 y patente europea EP 579426.

La parte superior del reactor de fase gaseosa puede incluir una denominada zona de desconexión. En dicha zona el diámetro del reactor se incrementa para reducir la velocidad del gas y permitir que las partículas que se transportan desde el lecho con el gas de fluidización vuelvan a depositarse en el lecho.

El nivel del lecho se puede observar mediante diferentes métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, la diferencia de presión entre el fondo del reactor y una altura específica del lecho puede registrarse en toda la longitud del reactor y el nivel del lecho puede calcularse en base a los valores de la diferencia de presión. Tal cálculo produce un nivel promediado en el tiempo. También es posible usar sensores ultrasónicos o sensores radiactivos. Con estos métodos, se pueden obtener niveles instantáneos que, por supuesto, pueden promediarse después a lo largo del tiempo para obtener un nivel de lecho promediado en el tiempo.

También se pueden introducir agente(s) antiestático(s) en el reactor de fase gaseosa si es necesario. Los agentes antiestáticos adecuados y los métodos para emplearlos se describen, entre otros, en los documentos patente de EE.UU. US 5026795, patente de EE.UU. US 4803251, patente de EE.UU. US 4532311, patente de EE.UU. US 4855370 y patente de europea EP 560035. Generalmente son compuestos polares e incluyen, entre otros, agua, cetonas y alcoholes.

El reactor también puede incluir un agitador mecánico para facilitar adicionalmente la mezcla dentro del lecho fluidizado. Un ejemplo de diseño de agitador adecuado se da en el documento patente europea EP 707513.

Otro tipo de tales reactores es un reactor de lecho móvil.

En el lecho móvil las condiciones de polimerización catalítica son diferentes en comparación con las del lecho fluidizado. Primero, la densidad del lecho es mayor en la unidad de lecho móvil. Además, con el fin de aplicar diferentes condiciones de polimerización se emplea un fluido de separación para crear diferentes condiciones de polimerización catalítica. Por ejemplo, una polimerización se puede llevar a cabo a una concentración más baja de un agente de terminación del crecimiento de cadena tal como hidrógeno. La aplicación de un fluido de separación a la unidad de lecho móvil da como resultado una separación en las condiciones de reacción entre la unidad de lecho fluidizado y la unidad de lecho móvil. Preferiblemente, el fluido de separación se añade dentro del lecho móvil, preferiblemente a un nivel de 0,1 a 0,7 del nivel total del lecho móvil sobre la base del lecho móvil, y forma una almohadilla en el lecho móvil a través de tal almohadilla de fluido de separación el material polimérico en forma de partículas se deposita en el lecho móvil que se forma. El fluido de separación puede ser un gas o un líquido o una mezcla de un gas y un líquido. El fluido de separación puede ser inerte para la polimerización catalítica tal como el nitrógeno y el alcano C1-C12.

El fluido de separación puede ser reactivo tal como un monómero, un comonómero tal como el alqueno C2-C12 o mezclas de los mismos. Se pueden usar según se desee mezclas de fluidos de separación inertes y reactivos para la polimerización catalítica.

Preferiblemente, se emplea un fluido de separación que es un líquido que se evapora bajo las condiciones existentes durante la polimerización catalítica en el lecho móvil. Por consiguiente, durante la evaporación se forma una almohadilla de gas de fluido de separación y al mismo tiempo se produce un enfriamiento de la reacción de polimerización exotérmica con al mismo tiempo una concentración de reactivo mucho mayor cuando se usa un fluido de separación reactivo.

La adición de fluido de separación pero también el reactivo tanto a la unidad de lecho fluidizado como a la unidad de lecho móvil puede ser tal que en la unidad de lecho fluidizado y/o en la unidad de lecho móvil se produzca una polimerización en modo condensado lo que es beneficioso para la productividad.

Adicionalmente se prefiere cuando el fluido de separación comprende un monómero o comonómero de polimerización o una mezcla de los mismos.

Los documentos WO2004/111095 y patente europea EP 1484343 A1 describen un sistema de reactor y un proceso para la polimerización catalítica de olefinas. El sistema de reactor comprende una unidad de lecho fluidizado y una unidad de lecho móvil que están integradas de manera que el tiempo de residencia en la unidad de lecho fluidizado y el tiempo de residencia en la unidad de lecho móvil podrían controlarse independientemente. La entrada y la salida de la unidad de lecho móvil están conectadas a la unidad de lecho fluidizado. La salida de la unidad de lecho móvil conectada a la unidad de lecho fluidizado podría estar provista de medios para controlar la velocidad del flujo de salida de las partículas de polímero desde la unidad de lecho móvil hacia la unidad de lecho fluidizado. Se añade un fluido de separación a la unidad de lecho móvil mediante boquillas.

Los medios para controlar el flujo de salida de las partículas de polímero no se describen posteriormente en el documento WO2004/111095.

La presente invención tiene por objeto proporcionar medios que tengan un buen control de la velocidad del flujo de salida de las partículas de polímero desde la unidad de lecho móvil hacia la unidad de lecho fluidizado mientras que la entrada de flujo de gas de fluidización desde la unidad de lecho fluidizado a la unidad de lecho móvil a través de la salida de la unidad de lecho móvil se evita sustancialmente. Esto es cierto porque la baja velocidad del gas y la alta velocidad de reacción aumentarán el riesgo de interrupción o atascamiento del reactor. Aún así no habrá sustancialmente interferencia con el funcionamiento óptimo de la unidad de lecho móvil y de la unidad de lecho fluidizado.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un sistema de reactor para la polimerización catalítica de monómero de olefina y opcionalmente comonómero(s) según la Reivindicación 1.

Debido a la medida del desplazamiento de cantidades de partículas de polímero, la velocidad de flujo de salida de las partículas de polímero desde la unidad de lecho móvil a la unidad de lecho fluidizado se controla de forma óptima. La medida de cantidades de partículas de polímero se obtiene utilizando medios mecánicos que desplazan volúmenes medidos activamente y, por lo tanto, cantidades medidas de partículas de polímero desde la unidad de lecho móvil a la unidad de lecho fluidizado. Por consiguiente, pueden retirarse cantidades precisas de partículas de polímero de la unidad de lecho móvil. Por lo tanto, es posible controlar con precisión el tiempo de residencia de las partículas de polímero en la unidad de lecho móvil y, por lo tanto, las propiedades del material polimérico formado.

Se podrían usar varias realizaciones diferentes de estos medios de desplazamiento mecánico para medir y retirar cantidades definidas de partículas de polímero desde la unidad de lecho unitario a la unidad de lecho fluidizado. Por lo tanto, la salida de la unidad de lecho móvil está provista de estos medios de desplazamiento según la invención. Los medios de desplazamiento podrían residir en la salida de la unidad de lecho móvil o podrían estar corriente arriba y/o corriente abajo de la salida de lecho móvil. En todas las circunstancias, los medios de desplazamiento están dispuestos de tal forma que las partículas de polímero solo se desplazan fuera de la unidad de lecho móvil hacia la unidad de lecho fluidizado a través de los medios de desplazamiento que miden cantidades deseadas específicas de partículas de polímero.

Según una primera realización, los medios de desplazamiento comprenden un tornillo conectado a la salida de la unidad de lecho móvil. Tal tornillo define en el marco de su espira un volumen determinado. Este volumen por rotación del tornillo se transporta hacia adelante. Por consiguiente, la velocidad de rotación del tornillo determina exactamente el desplazamiento medido de cantidades de partículas de polímero. Controlando la velocidad de rotación del tornillo podría ajustarse como se desee el tiempo de residencia dentro de la unidad de lecho móvil.

Según otra realización, los medios de desplazamiento comprenden un alimentador rotativo, tal como un recogedor, conectado a la salida de la unidad de lecho móvil. Un recogedor es un dispositivo medidor que comprende una serie de palas espaciadas circunferencialmente que giran dentro de una carcasa provista de una entrada y una salida. Por consiguiente, un volumen definido por el espacio entre dos palas y el confinamiento de la carcasa próxima determina la cantidad de partículas de polímero desplazada y retirada del reactor de lecho móvil. De nuevo, controlando la velocidad de rotación del recogedor, podría determinarse cuidadosamente la velocidad de flujo de salida, por ejemplo, en relación con el tiempo de residencia requerido dentro del lecho móvil.

Según otra realización, los medios de desplazamiento comprenden medios de pistón conectados a la salida de la unidad de lecho móvil, cuyos medios de pistón son medios de pistón rotativo que giran dentro de una carcasa de pistón. De nuevo, controlando el movimiento giratorio del pistón rotativo, podría controlarse cuidadosamente la velocidad de flujo de salida de las partículas de polímero.

Las partículas de polímero desplazadas por los medios de desplazamiento entrarán en la unidad de lecho fluidizado. Con el fin de evitar cualquier interferencia con el flujo de gas de fluidización residente en la unidad de lecho fluidizado, se prefiere que la salida de los medios de desplazamiento esté orientada en una dirección inclinada u horizontal. Por consiguiente, se evita que la salida de los medios de desplazamiento esté orientada en contra de la dirección del gas de fluidización, lo que debido a la presión acumulada puede dar como resultado una interferencia en la cantidad medida efectivamente desplazada de partículas de polímero. Se prefiere que los medios de

desplazamiento den salida a la cantidad medida de partículas de polímero en una dirección que sea en gran medida paralela a la dirección del gas de fluidización residente.

Según la invención, los medios de agitación presentes en el reactor de lecho móvil están conectados a los medios de desplazamiento, que se activan mediante un eje de rotación orientado en una posición sustancialmente vertical. En tales circunstancias, es posible usar los mismos medios de accionamiento tanto para accionar los medios de agitación como para el eje de rotación de los medios de desplazamiento. Mediante la inserción de medios de engranajes es posible cambiar la velocidad de rotación del eje de rotación de los medios de desplazamiento independientemente de la velocidad de rotación del agitador en la unidad de lecho móvil. Por medio de un engranaje también es posible cambiar la dirección del flujo del polvo, si es necesario. Por consiguiente, es posible proveer los medios de desplazamiento según la invención con una construcción simple y con apenas interferencia en el diseño interno de la unidad de lecho fluidizado o unidad de lecho móvil.

Según la invención, los medios de agitación están provistos de medios de distribución de gas para alimentar el gas a diferentes niveles a lo largo de la longitud de la unidad de lecho móvil. Por consiguiente, es posible mejorar la alimentación y la distribución de gas dentro de la unidad de lecho móvil. El sobrecalentamiento se evita sustancialmente, mientras que se podrían aplicar diferentes concentraciones de gas a lo largo de la longitud de la unidad de lecho móvil según las propiedades deseadas de las partículas de polímero. Además, en reactores más grandes, con unidades de lecho móvil más grandes con una longitud mayor, la presencia de gradientes de concentración no dará lugar a problemas en el reactor. Finalmente, debe tenerse en cuenta que al usar unidades de lecho móvil alimentadas con gas de manera homogénea también se mejora la agitación del contenido de la unidad de lecho móvil sobre las capas horizontales.

Según la invención, los medios de alimentación de gas están incorporados en los medios de desplazamiento. En el presente documento, se proporciona una construcción muy simple del sistema de reactor. Por consiguiente, a través de los medios de desplazamiento, tal como a través del eje de rotación de los medios de desplazamiento, el gas puede entrar en la unidad de lecho móvil y puede alcanzar a través de los brazos del agitador cualquier nivel horizontal y vertical dentro de la unidad de lecho móvil.

Finalmente, se observa que, en relación con el sistema de reactor, la unidad de lecho móvil podría residir dentro de la unidad de lecho fluidizado. Según otra realización, la unidad de lecho móvil está dispuesta fuera de la unidad de lecho fluidizado.

Obviamente, se podrían usar dos o más unidades de lecho móvil en combinación con una o más unidades de lecho fluidizado.

Según una realización adicional, la unidad de lecho móvil podría estar situada adyacente a la unidad de lecho fluidizado y conectada a la unidad de lecho fluidizado a través de una entrada a la unidad de lecho móvil y a través de una salida de la unidad de lecho móvil.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la polimerización catalítica de olefinas, en donde las olefinas se polimerizan con un catalizador en forma de partículas, y opcionalmente comonomero, controladores de crecimiento de cadena o agentes de transferencia de cadena, y/o gas inerte como se reivindica en la reivindicación 10.

Obviamente, las diversas realizaciones mencionadas anteriormente en relación con el sistema de reactor pueden usarse como tales en este proceso.

Siguiendo una opción preferida, se suministra fluido de separación al lecho móvil, tal como a través de los medios de desplazamiento y los medios de agitación. Preferiblemente, el fluido se añade directamente al lecho móvil a un nivel de aproximadamente de 0,1 a 0,7 de la altura del lecho sobre la base. El fluido de separación es un gas o un líquido y se selecciona del grupo que comprende un gas o líquido inerte, tal como nitrógeno, alcano C1-C12 u olefinas tales como alquileno C2-C12, o mezclas de los mismos, y preferiblemente el fluido de separación es un líquido que se evapora bajo las condiciones de polimerización existentes. Por consiguiente, este fluido de separación proporciona un "cojín" de separación óptimo entre la entrada de la unidad de lecho móvil y la unidad de lecho fluidizado adyacente.

Si en una realización preferida la polimerización en una unidad de lecho móvil se lleva a cabo en un modo denominado condensado, entonces se prefiere añadir olefinas líquidas como un fluido de separación. Además, o como una alternativa, también es posible agregar olefinas líquidas al lecho fluidizado de forma que la polimerización en el lecho fluidizado sea una polimerización en modo condensado.

Finalmente, otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de un sistema de reactor según la invención para la polimerización catalítica de olefinas.

Las características mencionadas y otras del medio, proceso y uso del reactor según la invención se ilustrarán adicionalmente por referencia a las figuras adjuntas, que se refieren a realizaciones dadas solo con fines ilustrativos sin proporcionar ninguna limitación a la presente invención.

La figura 1 muestra un sistema de reactor de referencia que tiene como medio de desplazamiento un tornillo dispuesto en la salida de la unidad de lecho móvil que se situa dentro de la unidad de lecho fluidizado.

La figura 2 muestra un sistema de reactor de referencia similar en el que los medios de desplazamiento tienen la forma de un recogedor.

- 5 La figura 3 muestra un sistema de reactor de referencia en el que los medios de desplazamiento comprenden un tornillo que está orientado horizontalmente.

La figura 4 muestra un sistema de reactor de referencia en el que la unidad de lecho móvil está situada adyacente al reactor de lecho móvil y provista de un recogedor como medio de desplazamiento.

- 10 La figura 5 muestra un sistema de reactor según la invención, en el que los medios de desplazamiento comprenden un tornillo que está conectado por un lado a un agitador en la unidad de lecho fluidizado y por otro lado a un agitador situado en la unidad de lecho móvil; y

La figura 6 muestra un sistema de reactor según la invención en el que los medios de desplazamiento de tornillo están conectados a un agitador con propiedades de agitación óptimas particularmente adyacente a la pared interior de la unidad de lecho móvil.

- 15 La Figura 1 muestra un sistema de reactor 1 para la polimerización catalítica de olefinas. Las olefinas empleadas en el proceso según la invención comprenden olefinas C2-C12, preferiblemente olefinas C2-C8 tales como etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, hexeno-1, 4-metilpenteno-1 y octeno-1. Estas olefinas también pueden emplearse para la producción de homopolímeros. Los copolímeros se pueden producir usando, por ejemplo, etileno y/o propileno en combinación con otras alfa-olefinas C2-C8. Los polienos pueden emplearse para la copolimerización, tales como dienos, por ejemplo 1,4-butadieno, 1,6-hexadieno, dicitopentadieno, etiliden-norborneno y vinil-norborneno.
- 20

En la polimerización catalítica se emplean catalizadores de Ziegler-Natta que son catalizadores convencionales disponibles en la técnica. El catalizador podría seleccionarse como se desee según las propiedades últimas del polímero.

- 25 Este sistema de reactor 1 puede ser parte de un proceso múlti-etapa para producir poliolefinas, en particular poliolefinas multimodales y poliolefinas con una amplia distribución de pesos moleculares. En este proceso múlti-etapa el primer reactor es generalmente un reactor de fase líquida como se describe, por ejemplo, en el documento patente europea EP-A-0 517 868. Este primer reactor es generalmente un reactor de recirculación en donde las olefinas se polimerizan en un medio de hidrocarburo inerte. Preferiblemente, este medio de hidrocarburo inerte es un
- 30 hidrocarburo de bajo punto de ebullición que podría seleccionarse del grupo que comprende propano, butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano y cicloheptano u otros medios inertes. Obviamente, también podrían emplearse mezclas de esos hidrocarburos.

En el primer reactor la polimerización se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de aproximadamente de 60°C a 110°C a una presión de 40-90 bar.

- 35 Esta polimerización en el primer reactor puede llevarse a cabo bajo condiciones supercríticas, en donde la temperatura y presión de polimerización están por encima de los puntos críticos correspondientes de la mezcla formada por las olefinas, hidrógeno y fluido del hidrocarburo inerte de bajo punto de ebullición. La temperatura y la presión en este tercer reactor son preferiblemente de aproximadamente 85°C-110°C y 50-90 bar, respectivamente. Al usar condiciones supercríticas es posible emplear concentraciones más altas de hidrógeno y etileno de las que sería posible bajo condiciones subcríticas.
- 40

La mezcla de reacción se extrae del primer reactor de forma continua o intermitente. Preferiblemente, el hidrógeno, los reactivos no consumidos y los hidrocarburos inertes de bajo punto de ebullición se extraen preferiblemente por evaporación súbita. La corriente de gas restante que comprende el polímero se alimenta al medio del reactor 1 como se muestra en la figura 1. El medio del reactor 1 comprende una unidad de lecho fluidizado 2 y una unidad de lecho

45 móvil 3.

El monómero está entrando en la unidad de lecho fluidizado a través de la línea 4 y, opcionalmente, a través de la línea 5 se añaden gas inerte, comonómero y/o hidrógeno. A través de un espacio inferior 6 y una placa de distribución de gas 7, el gas de reacción entra en la unidad de lecho fluidizado 2.

- 50 El polímero que se origina de la polimerización anterior se añade a través de la línea 10 a una unidad 9 desde donde se transporta a través de la línea 8 a la unidad de lecho fluidizado 2. Se pueden añadir otros componentes catalíticos a la unidad 9 a través de una línea 11.

La unidad de lecho móvil 3 se situa coaxialmente en la unidad de lecho fluidizado cilíndrica 2. Lateralmente alrededor de la unidad de lecho móvil 3 se genera y se mantiene un lecho fluidizado de partículas catalíticas sobre cuya partícula se forma polímero adicional debido a la reacción de polimerización. La composición del polímero

formado depende de las condiciones existentes, tales como la concentración de monómero, comonómero, gas inerte e hidrógeno. La circulación del lecho fluidizado se visualiza mediante las flechas 12. En la parte superior del reactor de lecho fluidizado, las partículas de polímero se separan del gas en una sección de desconexión 13. El gas sale de la unidad de lecho fluidizado a través de una línea de recirculación 14. El gas presente en la línea 14 puede

5 opcionalmente enfriarse en un intercambiador de calor 15. Posteriormente el gas se comprime en un compresor 16 y, después de enfriarlo en un intercambiador de calor 17 se vuelve a introducir en la unidad de lecho fluidizado a través de la entrada 18.

Una parte de las partículas de polímero en la unidad de lecho fluidizado (visualizada por las flechas 19) entra en la unidad de lecho móvil 3 y forma un lecho de partículas de polímero sedimentadas que se mueven lentamente hacia

10 abajo en una corriente más o menos de tipo pistón hacia una salida 21.

En la parte superior del lecho de partículas de polímero que se mueve hacia abajo se forma una almohadilla de separación de fluido que se añade través de las líneas 24 y boquillas 25 al lecho móvil, preferiblemente a aproximadamente de 0,1 a 0,7 de la altura del lecho sobre la base.

En la salida 21 de la unidad de lecho móvil 3 el medio de desplazamiento 22 está dispuesto en forma de un tornillo

15 23. El tornillo se extiende a través de la salida 21 hacia arriba y hacia el interior de la unidad de lecho móvil 3. En un extremo el tornillo rota a través del eje de rotación 26 del tornillo. Debido a la rotación las partículas de polímero en una cantidad medida se desplazan desde la unidad de lecho móvil 3 y se liberan en la unidad de lecho fluidizado 2. El flujo de salida de partículas de la unidad de lecho móvil 3 es cuidadosamente controlado dependiendo de la

20 velocidad de rotación. Al mismo tiempo, se controla el tiempo de residencia y la altura del lecho de polímero en la unidad de lecho móvil.

El eje de rotación del tornillo 26 está conectado a una caja de engranajes 27 que es parte de los medios de agitación 28 que son rotativos y están dispuestos dentro de la unidad de lecho fluidizado 2, empleando medios de soporte y accionamiento no ilustrados.

El polímero se extrae de forma constante o intermitentemente a través de una salida 29 provista de una válvula 30.

25 En un separador 31 partículas de polímero se separan y se extraen a través de una salida 32. El material gaseoso se recircula a través de una línea 33 en la línea 14.

La figura 2 muestra un sistema de reactor 32 que comprende una unidad de lecho fluidizado 2 y una unidad de lecho móvil 3 dispuesta en una orientación similar a la mostrada en la figura 1.

En esta realización, los medios de desplazamiento 22 comprenden un recogedor 33 dispuesto en la salida 21 del reactor de lecho móvil 23. El recogedor 33 está dispuesto en una carcasa 34 que define una entrada del recogedor

30 35 y una salida del recogedor 36. Las palas 37 están dispuestas en un eje de rotación 38 conectado a una caja de engranajes 27 dispuesta en medios agitadores 28 como se describe en relación con el sistema de reactor 1 como se muestra en la figura 1.

Entre dos palas 37 y el confinamiento de la carcasa 34 se define un espacio lleno de partículas de polímero que se

35 desplaza por rotación desde la entrada 35 a la salida 36 donde este espacio se vacía y las partículas de polímero originalmente presentes en él se liberan en la unidad de lecho fluidizado 2. El volumen entre dos palas y el confinamiento de la carcasa, por una parte, y la velocidad de rotación del eje 38 determina la velocidad a la que se extraen las cantidades medidas de partículas de polímero de la unidad de lecho móvil 3 y se liberan en el lecho fluidizado 2.

La Figura 3 muestra otra realización del sistema de reactor 39. Por razones de conveniencia solo se muestran varios

40 números de referencia que corresponden a los números de referencia en las Figuras 1 y 2.

La unidad de lecho móvil 40 tiene un fondo convergente descendente. La salida 41 de la unidad de lecho móvil 40 está provista de medios de desplazamiento 22 según la invención que tienen la forma de un tornillo 42 cuyo eje de

45 tornillo 43 está conectado a una caja de engranajes 44 que se activa a través de un eje 45. El tornillo 42 está orientado sustancialmente de forma vertical teniendo su salida 46 en un ángulo de aproximadamente 90° con relación al flujo de material fluidizado visualizado por las flechas 12. Por consiguiente, hay una liberación óptima de partículas de polímero de una manera medida a través de los medios de desplazamiento en forma de un tornillo vertical 42 desde la unidad de lecho móvil 40 a la unidad de lecho fluidizado 2 a través de una salida horizontal 46. El tornillo 42 dentro de su carcasa 47 define una zona de compresión hacia la salida 46 en donde las partículas de

50 polímero se comprimen mutuamente durante su transferencia hacia la salida 46. Forman un sello contra el flujo de entrada de gas de fluidización a través de la salida 46 en la unidad de lecho móvil 40

Las pruebas han demostrado el funcionamiento correcto del reactor de lecho fluidizado como se describe en la Figura 3. El tornillo estaba orientado horizontalmente y tiene una zona de compresión de 80 mm a la salida de la

55 unidad de lecho móvil. El tornillo horizontal comprendía cuatro elementos de tornillo con un espesor de 7 mm, un diámetro de 154 mm y una longitud de espira de 82 mm. Se empleó un lecho de polvo de polietileno que tenía un diámetro medio (determinado por tamizado) de 300 µm con aire como gas de fluidización. El caudal de aire era de 135 kg/h y la temperatura era de 25°C. El nivel de lecho era de 146 cm. El caudal de polvo dentro de la unidad de

lecho móvil se fijó ajustando la velocidad del tornillo, lo que se hizo ajustando la frecuencia del motor de 1 kW del tornillo. En un ejemplo, la frecuencia del motor del tornillo se ajustó a 20 Hz. Cantidades medidas de partículas de polímero se desplazaron fuera de la unidad de lecho móvil. Esto provocó que el flujo de polvo dentro del lecho móvil fuera de $2,3 \text{ dm}^3/\text{s}$ y, por consiguiente, el tiempo de residencia del polvo en la unidad de lecho móvil fue de 37 s.

- 5 En otro ejemplo, la frecuencia se ajustó a 15 Hz. El flujo de polvo dentro del lecho móvil fue entonces de $1,7 \text{ dm}^3/\text{s}$ y el tiempo de residencia del polvo fue de 52 s.

En un tercer ejemplo, la frecuencia se ajustó a 10 Hz y el flujo de aire a 103 kg/h . El flujo de polvo dentro del lecho móvil fue entonces de $1,1 \text{ dm}^3/\text{s}$ y el tiempo de residencia del polvo de 80 s.

- 10 En un cuarto ejemplo, la frecuencia se ajustó a 5 Hz y el flujo de aire fue nuevamente de 103 kg/h . El flujo de polvo dentro del lecho móvil fue entonces de $0,56 \text{ dm}^3/\text{s}$ y el tiempo de residencia del polvo era de 155 s.

- 15 La figura 4 muestra un sistema de reactor 48, en donde la unidad de lecho móvil 49 está situada fuera y adyacente a una unidad de lecho fluidizado 50. A través de un conducto 51 material en forma de partículas del interior de la unidad de lecho fluidizado 50 entra a la unidad de lecho móvil 49. La unidad de lecho móvil 49 está provista de una salida 52 conectada a medios de desplazamiento 22 según la invención que tiene la forma de un recogedor 53 dispuesto en una carcasa de recogedor 54. El recogedor 53 comprende unas palas 55 dispuestas en un eje común del recogedor que está orientado horizontalmente y accionado por un motor no ilustrado. El volumen definido por dos palas adyacentes y el confinamiento de la carcasa 54 forma la cantidad medida de material en forma de partículas que se extrae del reactor de lecho móvil 49 y a través del conducto 56 recirculado al interior de la unidad de lecho fluidizado 50.

- 20 La Figura 5 muestra un sistema de reactor 57 según la invención. Dispuesto dentro de la unidad de lecho fluidizado 58 está el reactor 59 de lecho móvil orientado coaxialmente, cuya salida 60 está provista de medios de desplazamiento 22 en forma de un tornillo 61 conectado a una caja de engranajes 62 dispuesta en un agitador 63 situado dentro de la unidad de lecho fluidizado 58.

- 25 El eje del tornillo 65 está conectado a un agitador 66 que se extiende verticalmente en el reactor de lecho móvil 59 y tiene brazos agitadores 67 que se extienden horizontalmente a tres niveles dentro de la unidad de lecho móvil 59. A través de la línea 64 y del eje de tornillo 65 y el eje del agitador 68 se provee una alimentación de gas a las boquillas 69 dispuestas en los brazos agitadores 67. Dicha alimentación de gas mejora la alimentación y distribución de gas dentro de la unidad de lecho móvil a diversos niveles y dentro de cada nivel sobre el ancho total de la unidad de lecho móvil 59.

- 30 Finalmente, la figura 6 muestra un detalle de un sistema de reactor según la invención 70 que comprende medios de desplazamiento 22 que tienen la forma de un tornillo 71 dispuesto en una salida 72 de la unidad de lecho móvil 70. El eje del tornillo 73 está conectado al eje de rotación 74 de un agitador 75 que reside dentro del lecho móvil 70. El agitador 75 tiene brazos de agitador 76 provistos de elementos de agitación 77 (y con boquillas de alimentación de gas como se comentó para el sistema de reactor 57 mostrado en la figura 5). La unidad de lecho móvil 70 está dispuesta en el exterior y adyacente a la unidad de lecho fluidizado (no mostrada). La salida 72 está conectada (preferiblemente en una orientación inclinada hacia arriba) a una entrada de la unidad de lecho fluidizado. Los ejes 73 y 74 son girados por un motor (no mostrado). De nuevo se asegura una distribución óptima de partículas de polímero y una elusión óptima del atascamiento de partículas mediante el uso del medio de desplazamiento 22 según la invención porque de forma controlada las partículas de polímero se extraen en cantidades medidas (dependiendo de la velocidad de rotación del tornillo 71) fuera del lecho móvil y hacia el lecho fluidizado. Por consiguiente se proporciona una óptima libertad de operación para obtener partículas de polímero con las propiedades deseadas.
- 35
- 40

REIVINDICACIONES

1. Sistema de reactor (57) para la polimerización catalítica de monómero de olefina y opcionalmente comonómero (s), que comprende:

- una o más entradas para monómero de olefina, catalizador, opcionalmente para comonómero, controladores de crecimiento de cadena o agentes de transferencia de cadena, y / o gas inerte,
- una salida para gas y una salida para partículas polimerizadas,
- al menos una unidad de lecho fluidizado (58) que comprende medios para mantener un lecho fluidizado en la unidad de lecho fluidizado (58) y

- al menos una unidad de lecho móvil (59, 70) provista de una entrada y una salida (60, 72) que están conectadas a la unidad de lecho fluidizado (58) y con a una alimentación de gas (64, 69) para alimentar gas a la unidad de lecho móvil, en donde la salida (60, 72) de la unidad de lecho móvil (59, 70) está provista de medios para desplazar (22) cantidades medidas de partículas de polímero desde la unidad de lecho móvil (59, 70) a la unidad de lecho fluidizado (57),

caracterizado por que

- los medios de agitación (66, 75) estan presentes en la unidad de lecho móvil (59, 70), en donde los medios de desplazamiento (22) están conectados a los medios de agitación (66,75);
- la alimentación de gas comprende medios de alimentación de gas (64) y medios de distribución de gas (69), en el que los medios de alimentación de gas (64) están incorporados en los medios de desplazamiento (22), y en donde los medios de agitación (66, 75) están provistos de los medios de distribución de gas (69) para alimentar gas a diferentes niveles en la unidad de lecho móvil (58, 70).

2. Sistema de reactor según la reivindicación 1, en donde los medios de desplazamiento (22) comprenden un tornillo (65, 71) conectado a la salida (60, 72) de la unidad de lecho móvil (57, 70).

3. Sistema de reactor según la reivindicación 1 o 2, en donde los medios de alimentación de gas (64) están incorporados en un eje rotacional (65, 73) de los medios de desplazamiento (22).

4. Sistema de reactor según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde los medios de agitación (66, 75) comprenden brazos agitadores (67, 76) a través de los cuales el gas puede alcanzar cualquier nivel horizontal y vertical con la unidad de lecho móvil (57, 70).

5. Sistema de reactor según la reivindicación 4, en donde los medios de desplazamiento (22) tienen la forma de un tornillo (61, 71) con un eje de tornillo (65, 73), los medios de agitación (66, 75) comprenden un eje de agitador (68, 74) y el eje del tornillo (65, 73) está conectado al eje del agitador (68, 74).

6. Sistema de reactor según las reivindicaciones 1-5, en donde un eje rotacional (65, 73) de los medios de desplazamiento (22) está orientado en una posición sustancialmente vertical.

7. Sistema de reactor según la reivindicación 6, en donde está presente un único medio de accionamiento tanto para accionar los medios de agitación (66, 75) como el eje rotacional (65, 73) de los sistemas de desplazamiento (22).

8. Sistema de reactor según la reivindicación 7, en donde los sistemas de engranaje están presentes en los sistemas de accionamiento configurados para cambiar una velocidad de rotación del eje rotacional (65, 73) de los medios de desplazamiento (22) independientemente de la velocidad de rotación de los medios de agitación (66, 75) en la unidad de lecho móvil (57, 70).

9. Sistema de reactor según las reivindicaciones 1-8, en donde la unidad de lecho móvil (57, 70) reside dentro, alrededor o adyacente a la unidad de lecho fluidizado (58).

10. Proceso para la polimerización catalítica de olefinas, en donde las olefinas se polimerizan con un catalizador en forma de partículas , y opcionalmente comonómero, controladores de crecimiento de cadena o agentes de transferencia de cadena, y/o gas inerte, en donde al menos parte de la reacción de polimerización se lleva a cabo en una sistema de reactor que comprende al menos una unidad de lecho fluidizado (58) y al menos una unidad de lecho móvil (57,70), en donde la unidad de lecho fluidizado (58) comprende medios para mantener un lecho fluidizado en la unidad de lecho fluidizado y en donde la unidad de lecho móvil (57, 70) está provista de una entrada y una salida (60, 72) que están conectadas a la unidad de lecho fluidizado (58), en donde la salida (60, 72) de la unidad de lecho móvil (57,70) está provista de medios para desplazar (22) cantidades medidas de partículas polimerizadas desde la unidad de lecho móvil (57,70) hacia la unidad de lecho fluidizado (58) y en donde los medios de agitación (66, 75) están presentes en la unidad de lecho móvil (57, 70) y los medios de desplazamiento (22) están conectados a los medios de agitación (66, 75), proceso que comprende la etapa de alimentar gas a la unidad de

lecho móvil (57,70) a través de los medios de alimentación de gas (64) incorporados en los medios de desplazamiento (22) y a través de los medios de agitación (66, 75) provistos de medios de distribución de gas (69) a diferentes niveles en la unidad de lecho móvil.

5 11. Proceso según la reivindicación 10, en donde el fluido de separación se suministra a la unidad de lecho móvil (57, 70) a través de los medios de desplazamiento (22) y los medios de agitación (66, 75).

12. Proceso según la reivindicación 11, en donde el fluido de separación es un gas o un líquido y se selecciona del grupo que comprende un gas o líquido inerte, tal como nitrógeno, alcano C1-C12 u olefinas tales como alqueno C2-C12, o mezclas de los mismos.

10 13. Proceso según la reivindicación 11 ó 12, en donde el fluido de separación es un líquido que se evapora bajo las condiciones de polimerización existentes.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, en donde se añaden olefinas líquidas como fluido de separación de forma que la polimerización en la unidad de lecho móvil es una polimerización en modo condensado.

15. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 10-14 en donde se añaden olefinas líquidas al lecho fluidizado de forma que la polimerización en el lecho fluidizado está en una polimerización en modo condensado.

15 16. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 11-14, en el que el fluido de separación comprende un monómero o comonómero de polimerización, o mezclas de los mismos.

17. Uso de un sistema de reactor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9 para la polimerización catalítica de olefinas.

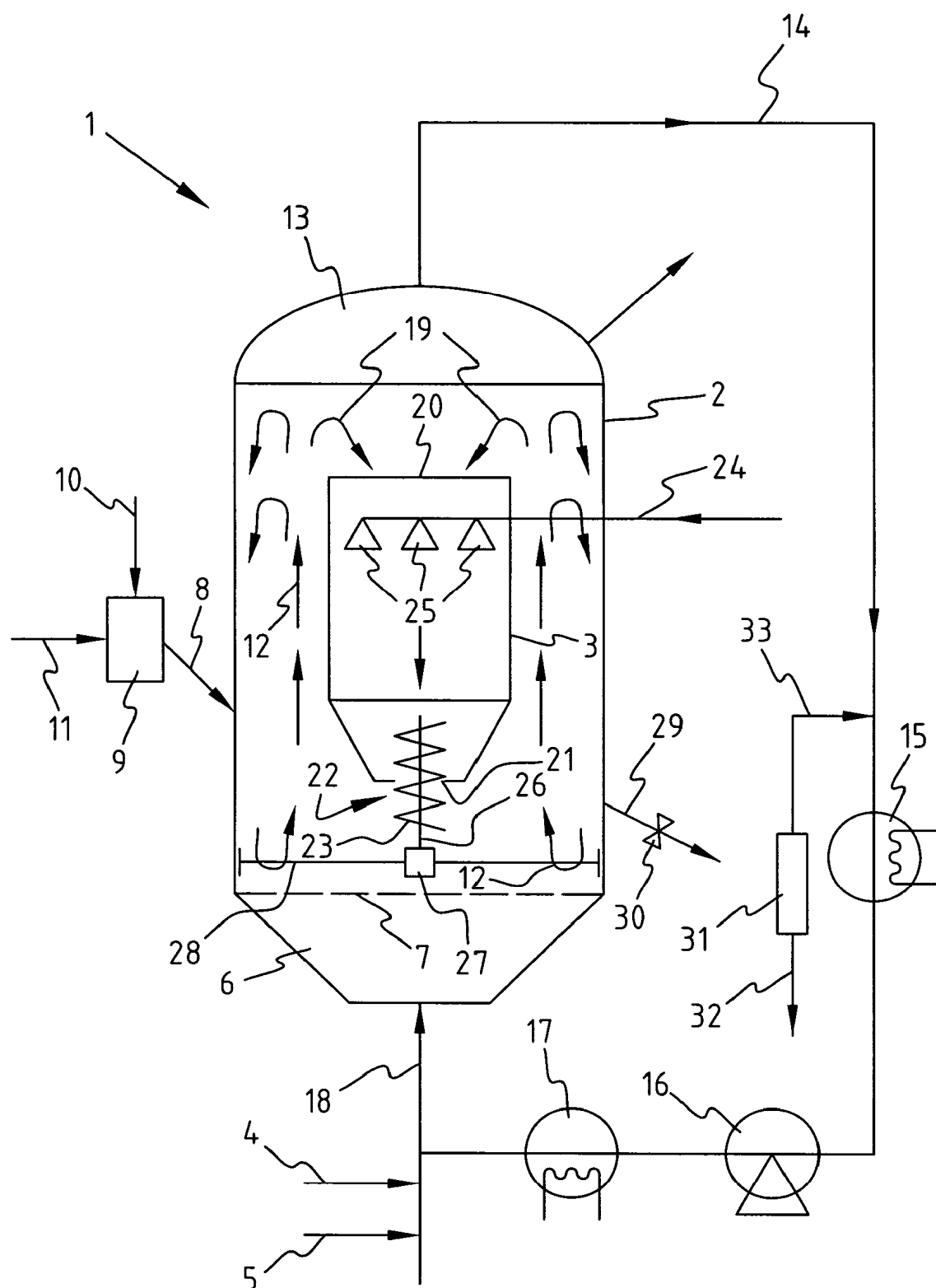


FIG. 1

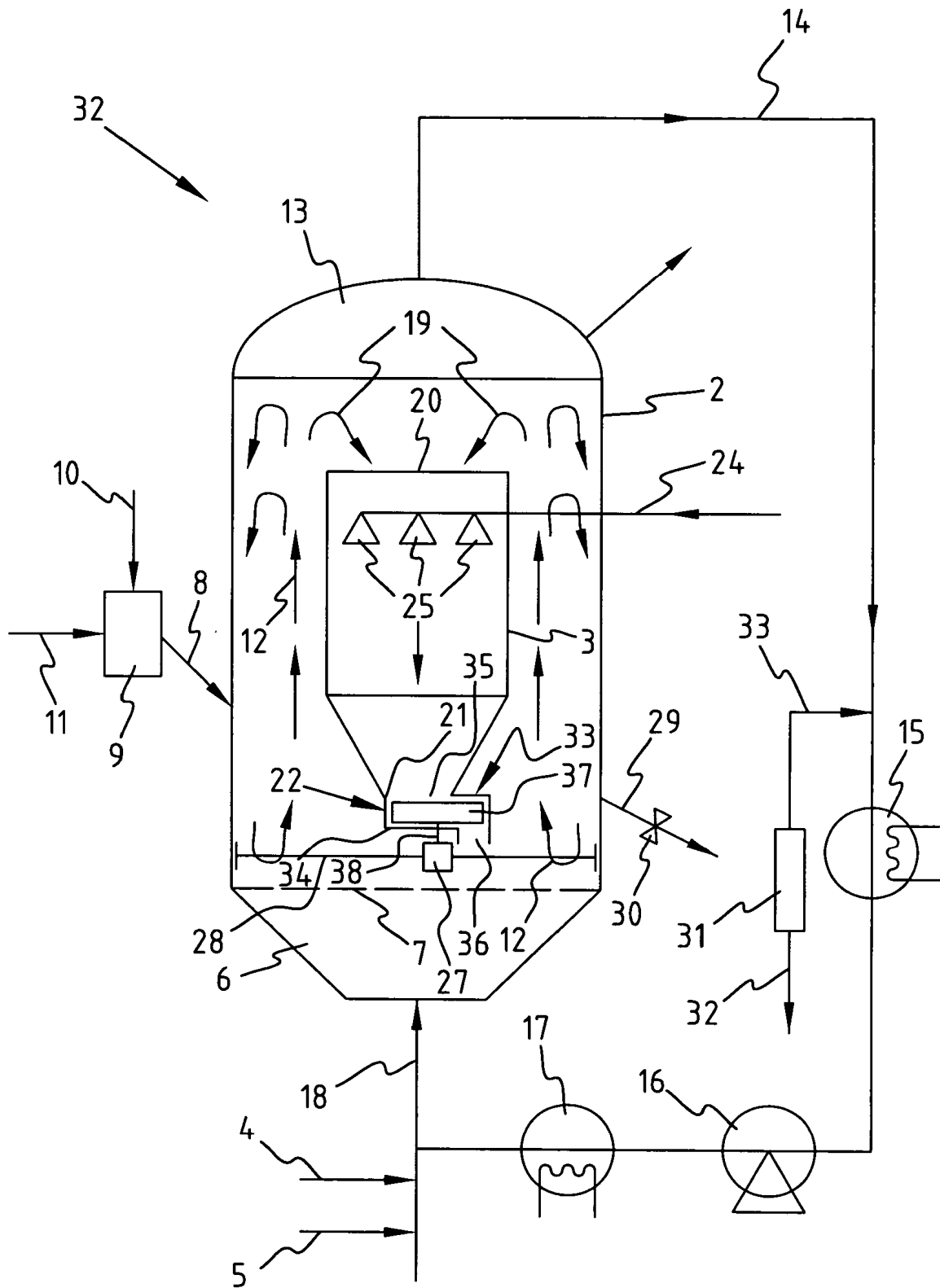


FIG. 2

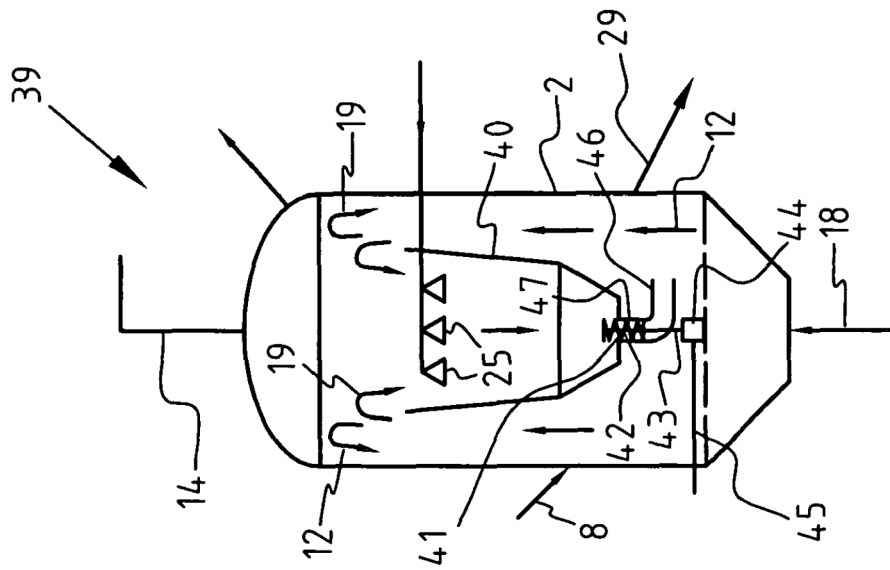


FIG. 3

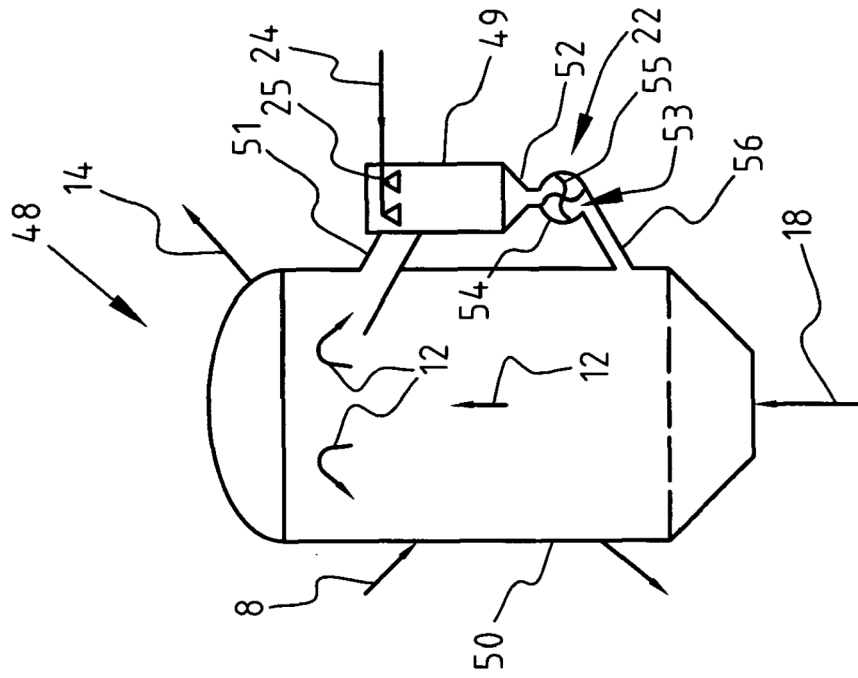


FIG. 4

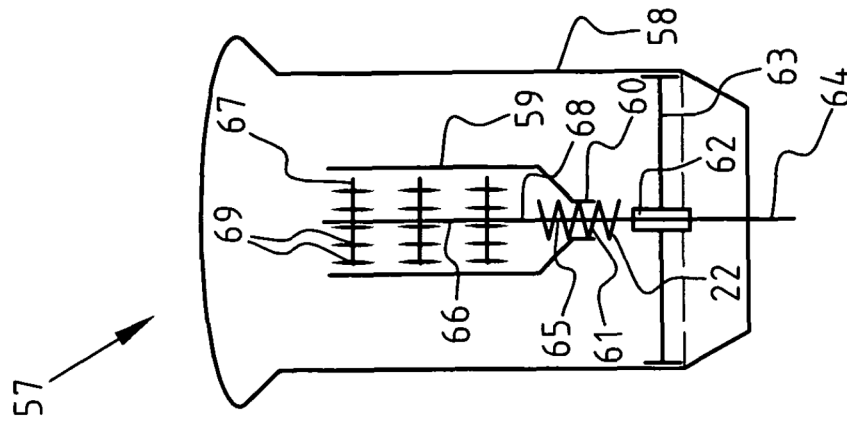


FIG. 5

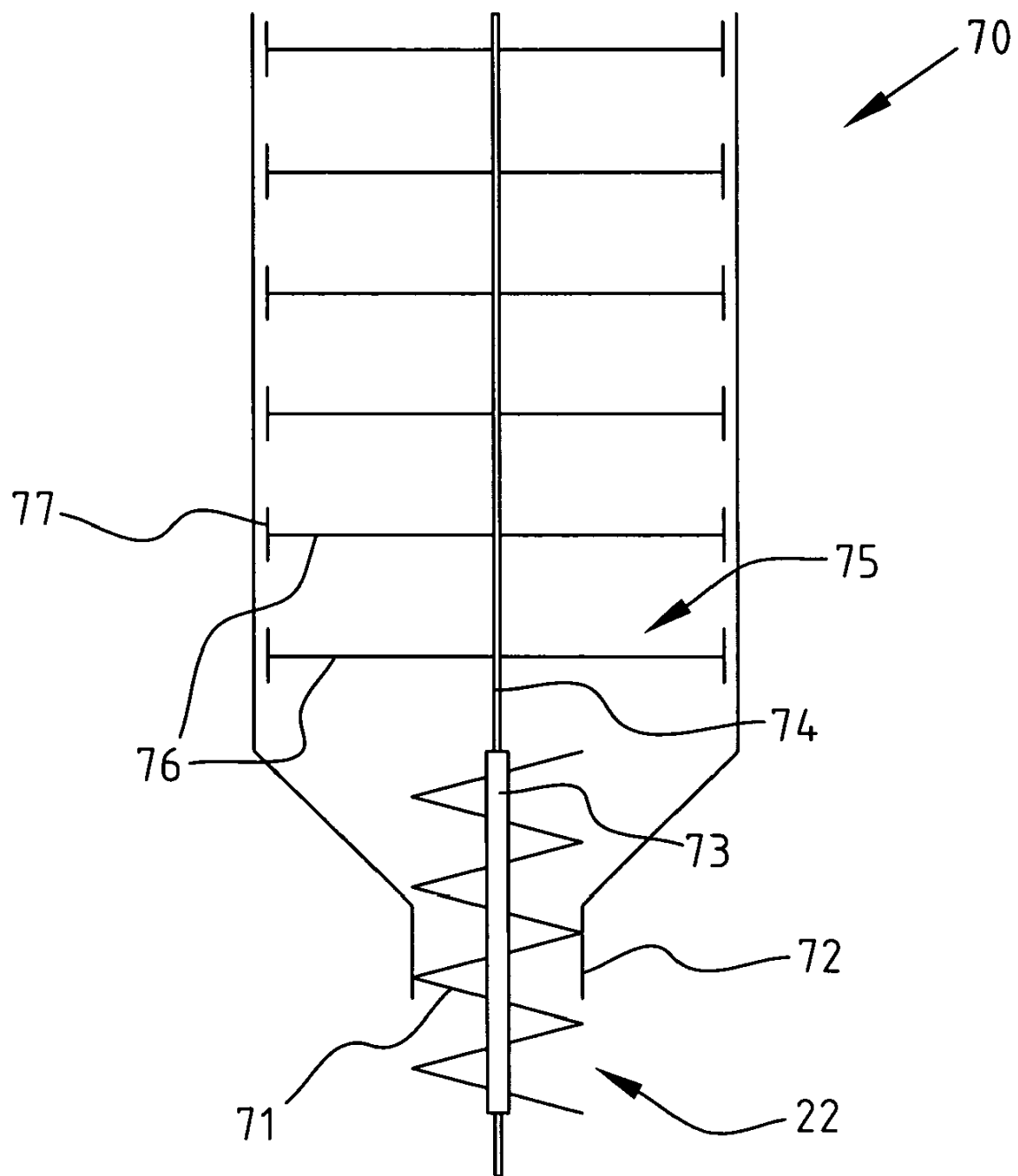


FIG. 6