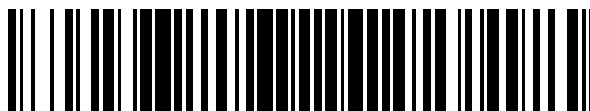


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 235**

51 Int. Cl.:

C08F 2/01 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.02.2016 PCT/EP2016/053628**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.09.2016 WO16135077**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2016 E 16706573 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 3262084**

54 Título: **Proceso de polimerización a alta presión de monómeros etilénicamente insaturados**

30 Prioridad:

23.02.2015 EP 15156146

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

31.07.2018

73 Titular/es:

**BASELL POLYOLEFINE GMBH (100.0%)
Brühler Strasse 60
50389 Wesseling, DE**

72 Inventor/es:

**WOLFRAM, SVEN;
FINETTE, ANDRE-ARMAND;
BACKES, UDO;
GONIOUKH, ANDREI y
CABUK, HICRAN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 677 235 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso de polimerización a alta presión de monómeros etilénicamente insaturados

Campo de la invención

5 La presente divulgación proporciona un proceso para polimerizar o copolimerizar monómeros etilénicamente insaturados en presencia de iniciadores de polimerización de radicales libres a temperaturas de 100°C a 350°C y presiones en el intervalo de 110 MPa a 500 MPa en un reactor de polimerización continuamente operado.

Antecedentes de la invención

10 El polietileno es el polímero comercial más ampliamente utilizado. Puede prepararse mediante un par de procesos diferentes. La polimerización en presencia de iniciadores de radicales libres a presiones elevadas fue el primer método descubierto para obtener polietileno y continúa siendo un proceso valioso con alta relevancia comercial para la preparación de polietileno de baja densidad (PEBD o LDPE).

15 Una disposición común de una planta para preparar polietileno de baja densidad comprende otros equipos, además de un reactor de polimerización que puede ser un autoclave o un reactor tubular o una combinación de esos reactores. Para presurizar los componentes de reacción, generalmente se usa un conjunto de dos compresores: un compresor primario y un compresor secundario. Al final de la secuencia de polimerización, una unidad de polimerización a alta presión normalmente incluye más aparatos, como extrusores y granuladores para granular el polímero obtenido. Además, dicha unidad de polimerización generalmente también comprende medios para alimentar monómeros y comonómeros, iniciadores de radicales libres, modificadores u otras sustancias en una o más posiciones de la reacción de polimerización.

20 Una característica de la polimerización iniciada radicalmente de monómeros etilénicamente insaturados a alta presión es que la conversión de los monómeros, por mucho, no es completa. Por paso del reactor o la combinación de reactor, solo aproximadamente del 10% al 50% de los monómeros dosificados se convierten en caso de polimerización en un reactor tubular y del 8% al 30% de los monómeros dosificados se convierten en caso de polimerización en un reactor de autoclave. La mezcla de reacción obtenida normalmente abandona el reactor a través de una válvula de control de presión y luego se separa habitualmente en componentes poliméricos y gaseosos con los monómeros sin reaccionar que se reciclan. Para evitar etapas innecesarias de descompresión y compresión, la separación en componentes poliméricos y gaseosos se lleva a cabo generalmente en dos etapas. La mezcla monómero-polímero que sale del reactor se transfiere a un primer recipiente separador, frecuentemente denominado separador de producto de alta presión, en el que la separación en componentes poliméricos y gaseosos se lleva a cabo a una presión que permite reciclar el etileno y los comonómeros separados de la mezcla monómero-polímero a la mezcla de reacción en una posición entre el compresor primario y el compresor secundario. En las condiciones de operación del primer recipiente de separación, los componentes poliméricos dentro del recipiente de separación están en estado líquido. La fase líquida obtenida en el primer recipiente de separación se transfiere a un segundo recipiente de separación, frecuentemente denominado separador de producto a baja presión, en el que tiene lugar una separación adicional en componentes poliméricos y gaseosos a presión más baja. El etileno y los comonómeros separados de la mezcla en el segundo recipiente de separación se alimentan al compresor primario donde se comprimen a la presión de la alimentación de etileno nuevo, combinados con la alimentación de etileno nuevo y las corrientes unidas se presurizan a la presión de la corriente de reciclaje de gas a alta presión.

40 El proceso de polimerización en un reactor tubular de LDPE se lleva a cabo a altas presiones que pueden alcanzar incluso 350 MPa. Esa alta presión requiere una tecnología especial para que el proceso se maneje de manera segura y confiable. Los problemas técnicos en el manejo de etileno a altas presiones se describen, por ejemplo, en Chem. Eng. Tech. 67 (1995), páginas 862 a 864. Se afirma que el etileno se descompone rápidamente de manera explosiva bajo ciertas condiciones de temperatura y presión para producir hollín, metano e hidrógeno. Esta reacción indeseada ocurre repetidamente en la polimerización a alta presión de etileno. El aumento drástico de la presión y la temperatura asociadas con esto representa un riesgo potencial considerable para la seguridad operacional de las plantas de producción.

50 Una posible solución para evitar un aumento drástico de la presión y la temperatura de este tipo consiste en instalar discos de ruptura o válvulas de alivio de presión de emergencia. El documento WO 02/01308 A2, por ejemplo, describe una válvula de alivio de presión controlada hidráulicamente específica que permite una apertura particularmente rápida de la válvula de alivio de presión en caso de cambios bruscos de presión o temperatura. En consecuencia, es técnicamente posible manejar estos desbordamientos térmicos o descomposiciones explosivas de etileno dentro del reactor de polimerización; sin embargo, estas situaciones son altamente indeseables ya que los desbordamientos térmicos o las descomposiciones explosivas de etileno dentro del reactor de polimerización provocan un cierre de la planta de polimerización con emisión frecuente de etileno en el medio ambiente y pérdida de producción.

55 Otra amenaza para la seguridad operativa de las plantas de polimerización a alta presión es la aparición de fugas. Debido a la alta diferencia de presión entre el interior del reactor de polimerización y el entorno, incluso pequeñas

fisuras en la pared del reactor pueden generar una salida de una cantidad considerablemente alta del contenido del reactor, lo que provoca concentraciones localmente altas de hidrocarburo inflamable en poco tiempo período.

La mera medición de la presión en el reactor de polimerización no funciona para identificar fugas en el reactor de polimerización porque, por un lado, el compresor secundario presiona continuamente el nuevo monómero en el reactor y, por otro lado, la válvula de control de presión está programada para mantener constante la presión en el reactor. El documento WO 2008/148758 A1 describe un método para operar una unidad de polimerización de etileno a alta presión que comprende un reactor tubular equipado con una camisa de refrigeración, donde se controla la fuga de la mezcla de reacción a la camisa de refrigeración mediante la supervisión de la conductividad eléctrica del medio de enfriamiento acuoso. Sin embargo, ese método requiere que al menos una de las sustancias químicas en la mezcla de reacción cambie la conductividad eléctrica del medio de enfriamiento acuoso. Además, la fuga también puede ocurrir en posiciones del reactor de polimerización que no están cubiertas por una camisa de refrigeración.

Por consiguiente, existe la necesidad de superar las desventajas de la técnica anterior y proporcionar un proceso que permita una detección muy rápida de fugas en una planta de polimerización a alta presión y de esta manera pueda evitar la acumulación de mezclas explosivas de gases hidrocarburo/oxígeno. Además, el método de detección debería ser muy confiable y ser fácil de implementar en las plantas de polimerización existentes.

Sumario de la invención

La presente divulgación proporciona un proceso para polimerizar o copolimerizar monómeros etilénicamente insaturados en presencia de iniciadores de polimerización de radicales libres, donde la polimerización se lleva a cabo a temperaturas de 100°C a 350°C y presiones en el intervalo de 110 MPa a 500 MPa en un reactor de polimerización continuamente accionado que está controlado por una válvula de control de presión en la salida del reactor de polimerización y la mezcla de monómeros se lleva a la presión de polimerización mediante una combinación de un compresor primario y un compresor secundario,

el proceso comprende la supervisión continua de la presión dentro del reactor de polimerización por uno o más sensores de presión, lo que crea una señal de presión indicativa de la presión dentro del reactor de polimerización y alimenta la señal de presión a un controlador para monitorear la válvula de control y que el controlador modifique la apertura de la válvula de control de presión a fin de controlar la presión dentro del reactor de polimerización,

donde el controlador inicia un programa de apagado de emergencia cuando la válvula de control de presión cierra más de un valor de umbral preestablecido y la presión dentro del reactor de polimerización disminuye por debajo de un umbral de presión preestablecido.

En algunas realizaciones, el controlador inicia entonces el programa de apagado de emergencia solo mientras el compresor secundario esté funcionando.

En algunas realizaciones, la polimerización se lleva a cabo en uno o más reactores tubulares o en uno o más reactores de autoclave o en combinaciones de esos reactores.

En algunas realizaciones, el reactor de polimerización es un reactor tubular.

En algunas realizaciones, la presión dentro del reactor de polimerización se controla a la entrada del reactor de polimerización.

En algunas realizaciones, la presión se controla mediante dos o más sensores de presión que están ubicados esencialmente en la misma posición y un valor de presión promedio, que se calcula como valor medio para las presiones medidas por los dos o tres sensores de presión, y se considera como señal de presión indicativa de la presión dentro del reactor de polimerización.

En algunas realizaciones, el programa de apagado de emergencia libera el contenido del reactor que incluye el precalentador y el enfriador postreactor, y el contenido del compresor secundario que incluye la línea de reciclado de gas a alta presión y el reactor separador de producto de alta presión a la atmósfera.

En algunas realizaciones, el programa de apagado de emergencia activa primero un sistema de diluvio o rociador que pulveriza agua sobre el reactor de polimerización antes de liberar el contenido del reactor y el compresor secundario a la atmósfera.

En algunas realizaciones, el sistema de diluvio o rociador comprende una estructura de soporte, bombas, tuberías y boquillas que están distribuidas a lo largo del reactor.

En algunas realizaciones, el controlador emite una señal de alarma cuando la válvula de control de presión cierra más que un valor de umbral preestablecido y la presión está por encima del umbral de presión preestablecido.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra esquemáticamente una configuración típica para un reactor de polimerización adecuado sin limitar la invención a las realizaciones allí descritas.

Descripción detallada de la invención

5 La presente divulgación se refiere a un proceso para polimerizar o copolimerizar monómeros etilénicamente insaturados en presencia de iniciadores de polimerización de radicales libres en un reactor de polimerización de funcionamiento continuo, que también puede ser una combinación de reactores de polimerización, a temperaturas de 100°C a 350° y presiones en el rango de 110 MPa a 500 MPa. La presente divulgación se refiere especialmente a dicho proceso, en el que la presión se controla mediante una válvula de control de presión en la salida del reactor de polimerización.

10 La polimerización a alta presión es preferiblemente una homopolimerización de etileno o una copolimerización de etileno con uno o más de otros monómeros, siempre que estos monómeros sean copolimerizables con etileno de radicales libres a alta presión. Ejemplos de monómeros copolimerizables adecuados son ácidos carboxílicos C₃-C₈ α, β-insaturados, en particular ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido crotónico, derivados de ácidos carboxílicos C₃-C₈ α, β-insaturados, por ejemplo, ésteres carboxílicos insaturados C₃-C₁₅, en particular ésteres de alcanos C₁-C₆ o anhídridos, en particular metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo o metacrilato de terc-butilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, 2-acrilato de etilhexilo, acrilato de terc-butilo, anhídrido metacrílico, anhídrido maleico o anhídrido itacónico, y 1-olefinas, como propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno o 1-deceno. Además, se pueden usar carboxilatos de vinilo, particularmente preferiblemente acetato de vinilo, como comonómeros. Propeno, 1-buteno, 1-hexeno, ácido acrílico, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acetato de vinilo o propionato de vinilo son particularmente adecuados como comonómero.

15 En el caso de copolimerización, la proporción de comonómero o comonómeros en la mezcla de reacción es de 1 a 50% en peso, preferiblemente de 3 a 40% en peso, basada en la cantidad de monómeros, es decir, la suma de etileno y otros monómeros. En función del tipo de comonómero puede preferirse para alimentar los comonómeros en más de un punto a la configuración del reactor. Preferiblemente, los comonómeros se alimentan al lado de succión del compresor secundario.

20 A los fines de la presente divulgación, los polímeros o materiales poliméricos son todas las sustancias que están constituidas por al menos dos unidades monoméricas. Los polímeros o materiales poliméricos son preferiblemente polietilenos de baja densidad que tienen un M_n de peso molecular promedio mayor que 20.000 g/ mol. El término polietileno de baja densidad pretende incluir homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno. El procedimiento de la presente divulgación también se puede emplear ventajosamente en la preparación de oligómeros, ceras y polímeros que tienen un peso molecular M_n menor que 20.000 g/mol.

25 Los posibles iniciadores para comenzar la polimerización de radicales libres en las zonas de reacción respectivas son en general todas las sustancias que pueden producir especies radicales de conformidad con las condiciones del reactor de polimerización, por ejemplo, iniciadores de polimerización peroxídica, de compuestos azoicos, aire, oxígeno. En una realización preferida de la divulgación, las polimerizaciones se llevan a cabo mediante oxígeno, ya sea alimentado en forma de O₂ puro o como aire. En el caso de comenzar la polimerización con oxígeno, el iniciador normalmente se mezcla primero con la alimentación de etileno y luego se alimenta al reactor. En ese caso, no solo es posible alimentar una corriente que comprende monómero y oxígeno al comienzo del reactor de polimerización, sino también a uno o más puntos a lo largo del reactor de modo de crear dos o más zonas de reacción. La iniciación que usa peróxidos orgánicos o compuestos azoicos también representa una realización preferida de la presente divulgación. Ejemplos de peróxidos orgánicos adecuados son peroxi-ésteres, peroxi-cetales, peroxi-cetonas y peroxicarbonatos, por ejemplo, peroxi-dicarbonato de di(2-etilhexilo) , peroxidicarbonato de dicitclohexilo, peroxidicarbonato de diacetilo, peroxiiso-propilcarbonato de terc-butilo, peroxidicarbonato de di-sec-butilo, peróxido de di-ter-butilo, peróxido de di-ter-amilo, peróxido de dicumilo, 2,5 -dimetilo-2,5-di-ter-butilperoxihexano, peróxido de terc-butilo cumilo, 2,5-dimetilo-2,5-di (terc-butilperóxido) hex-3-in, monohidroperóxido de 1, 3-diisopropilo o hidroperóxido de terc-butilo, peróxido de didecanoilo, 2,5-dimetilo-2,5-di(2-etilhexanoilperoxi) hexano, peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo, peróxido de dibenzoilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxidietilacetato de terc-butilo, peroxidietilisobutirato de terc-butilo, terc-butilperoxi-3,5,5-trimetilhexanoato, 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-di(terc-butilperoxi)ciclohexano, peroxiacetato de terc-butilo, peroxineodecanoato de cumilo, peroxineodecanoato de terc-cumilo, peroxipivalato de terc-amilo, peroxineodecanoato de terc-butilo, permaleato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-butilo, peroxiisononanoato de terc-butilo, hidroperóxido de diisopropilbenceno, hidroperóxido de cumeno, peroxibenzoato de terc-butilo, hidroperóxido de metil isobutil cetona, 3,6, 9-trietil-3,6, 9-trimetil-triperoxociclononano y 2,2-di(tercbutilperoxi)butano. Azoalcanos (diacenos), ésteres azodicarboxílicos, dinitrilos azodicarboxílicos como azobisisobutironitrilo e hidrocarburos que se descomponen en radicales libres y también se denominan iniciadores C-C, por ejemplo, también son adecuados derivados de 1, 2-difenilo-1,2-dimetiletano y derivados de 1,1, 2,2-tetrametiletano. Es posible usar iniciadores individuales o preferiblemente mezclas de diversos iniciadores. Una amplia gama de

iniciadores, en particular peróxidos, están disponibles comercialmente, por ejemplo, los productos de Akzo Nobel ofrecidos bajo los nombres comerciales Trigonox® o Perkadox®.

Los iniciadores de polimerización peroxídicos adecuados incluyen, por ejemplo, ciclohexano de 1, 1-di(terc-butilperoxi), butano de 2,2-di(terc-butilperoxi), terc-butilperoxi-3,5,5-trimetilhexanoato, peroxibenzoato de terc-butilo, 2,5-dimetilo-2,5-di(terc-butilperoxi) hexano, peróxido de terc-butilo cumilo, peróxido de di-ter-buto y 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hex-3-ina, y se le da particular preferencia al uso de peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, peroxidicarbonato de di-(2-etilhexilo) o peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo.

Los iniciadores pueden emplearse individualmente o como una mezcla en concentraciones de 0,1 mol/t a 50 mol/t de polietileno producido, en particular de 0,2 mol/t a 20 mol/t, en cada zona de reacción. En una realización preferida de la presente divulgación, el iniciador de polimerización de radicales libres, que se alimenta a una zona de reacción, es una mezcla de al menos dos compuestos azoicos diferentes o peróxidos orgánicos. Si se usan esas mezclas de iniciadores, se prefiere que estos se alimenten a todas las zonas de reacción. No hay límite para la cantidad de iniciadores diferentes en dicha mezcla; sin embargo, preferiblemente, las mezclas están compuestas de dos a seis y en particular de dos, tres o cuatro iniciadores diferentes. Se prefiere especialmente el uso de mezclas de iniciadores que tienen diferentes temperaturas de descomposición.

A menudo es ventajoso usar los iniciadores en estado disuelto. Ejemplos de disolventes adecuados son cetonas e hidrocarburos alifáticos, en particular octano, decano e isododecano y también otros hidrocarburos saturados C₈-C₂₅.

Las soluciones comprenden los iniciadores o mezclas de iniciadores en proporciones de 2 a 65% en peso, preferiblemente de 5 a 40% en peso y particularmente preferiblemente de 8 a 30% en peso.

En la polimerización a alta presión, el peso molecular de los polímeros que se prepararán puede alterarse como de costumbre, mediante la adición de modificadores que actúan como agentes de transferencia de cadena. Ejemplos de modificadores adecuados incluyen hidrógeno, hidrocarburos alifáticos y olefínicos, por ejemplo, propano, butano, pentano, hexano, ciclohexano, propeno, 1-buteno, 1-penteno o 1-hexeno, cetonas como acetona, metil etil cetona (2-butanona), metil isobutil cetona, metil isoamil cetona, dietil cetona o diamil cetona, aldehídos tales como formaldehído, acetaldehído o propionaldehído y alcoholes alifáticos saturados tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol o butanol. Se da preferencia particular al uso de aldehídos alifáticos saturados, en particular propionaldehído o 1-olefinas, como propeno, 1-buteno o 1-hexeno, o hidrocarburos alifáticos, como propano.

La polimerización a alta presión se lleva a cabo a presiones de 110 MPa a 500 MPa, preferentemente presiones de 160 MPa a 350 MPa y particularmente presiones de 200 MPa a 330 MPa, particularmente se prefiere la polimerización en un reactor tubular y con presiones de 110 MPa a 300 MPa y particularmente presiones de 120 MPa a 280 MPa para la polimerización en un reactor de autoclave. Las temperaturas de polimerización están en el intervalo de 100°C a 350°C y preferiblemente en el intervalo de 180°C a 340°C y más preferiblemente de 200° a 330°C para la polimerización en un reactor tubular y preferiblemente en el rango de 110°C a 320°C y más preferiblemente de 120°C a 310°C para la polimerización en un reactor de autoclave.

La polimerización puede llevarse a cabo con todo tipo de reactores de alta presión apropiados para la polimerización a alta presión. Reactores de alta presión adecuados son, por ejemplo, reactores tubulares o reactores de autoclave.

Preferiblemente, la polimerización se lleva a cabo en uno o más reactores tubulares o en uno o más reactores de autoclave o en combinaciones de esos reactores. En realizaciones particularmente preferidas de la presente divulgación, el reactor de polimerización es un reactor tubular.

Los reactores de autoclave a alta presión habituales son reactores agitados y tienen una relación de longitud-diámetro en el intervalo de 2 a 30, preferiblemente de 2 a 20. Esos reactores de autoclave tienen una o más zonas de reacción, preferiblemente de 1 a 6 zonas de reacción y más preferiblemente de 1 a 4 zonas de reacción. La cantidad de zonas de reacción depende de la cantidad de deflectores agitadores que separan las zonas mixtas individuales dentro del reactor de autoclave.

Los reactores tubulares apropiados son básicamente tubos largos de paredes gruesas, que suelen ser de aproximadamente 0,5 km a 4 km, preferiblemente de 1 km a 3 km y especialmente de 1,5 km a 2,5 km de longitud. El diámetro interno de los tubos está generalmente en el intervalo de aproximadamente 30 mm a 120 mm y preferiblemente de 60 mm a 100 mm. Dichos reactores tubulares tienen preferiblemente una relación longitud-diámetro superior a 1.000, preferiblemente de 10.000 a 40.000 y especialmente de 25.000 a 35.000.

Los reactores tubulares preferidos tienen al menos dos zonas de reacción, preferiblemente de 2 a 6 zonas de reacción y más preferiblemente de 2 a 5 zonas de reacción. La cantidad de zonas de reacción depende de la cantidad de puntos de alimentación para el iniciador. El punto de alimentación puede ser, por ejemplo, un punto de inyección para una solución de compuestos azoicos o peróxidos orgánicos. Se agrega un iniciador nuevo al reactor, donde el iniciador se descompone en radicales libres e inicia una polimerización adicional. El calor generado por la reacción aumenta la temperatura de la mezcla de reacción, ya que se genera más calor del que puede eliminarse a través de las paredes del reactor tubular. La temperatura creciente aumenta la velocidad de descomposición de los iniciadores de radicales libres y acelera la polimerización hasta que se consume esencialmente todo el iniciador de

radicales libres. Posteriormente, no se genera más calor y la temperatura disminuye nuevamente ya que la temperatura de las paredes del reactor es menor que la de la mezcla de reacción. Por consiguiente, la parte del reactor tubular corriente abajo de un punto de alimentación del iniciador en el que la temperatura aumenta es la zona de reacción, mientras que la parte posterior, en la que la temperatura disminuye nuevamente, es predominantemente una zona de enfriamiento. La cantidad y naturaleza de los iniciadores de radicales libres adicionales determina cuánto sube la temperatura y, en consecuencia, permite ajustar ese valor. Normalmente, el aumento de temperatura se establece en el rango de 70°C a 170°C en la primera zona de reacción y 50°C a 130°C para las zonas de reacción posteriores, en función de las especificaciones del producto y la configuración del reactor.

La compresión de la composición de gas de reacción a la presión de polimerización se lleva a cabo preferiblemente por al menos dos compresores secuencialmente operativos, de los cuales un compresor primario comprime primero la composición de gas de reacción a una presión de 10 MPa a 50 MPa y un compresor secundario, que a veces se designa como hipercompresor, luego comprime la composición del gas de reacción a la presión de polimerización de 110 MPa a 500 MPa. Preferiblemente, el compresor primario y el compresor secundario son compresores multietapa.

También es posible separar una o más etapas de uno o ambos de estos compresores y dividir las etapas en compresores separados. Sin embargo, habitualmente se usa una serie de un compresor primario y un compresor secundario para comprimir la composición del gas de reacción a la presión de polimerización. En estos casos, a veces todo el compresor primario se designa como compresor primario. Sin embargo, también es común designar una o más de las primeras etapas del compresor primario, que comprimen el gas de reciclado del separador de producto a baja presión a la presión de la alimentación de etileno nuevo, como compresor de refuerzo y luego solo una o más de las etapas posteriores como compresor primario, aunque el compresor de refuerzo y las etapas posteriores son todas parte de un aparato.

Habitualmente, el aparato de polimerización comprende, junto al reactor de polimerización, una línea de reciclaje de gas a alta presión y una línea de reciclaje de gas a baja presión para reciclar monómeros no reaccionados en el proceso de polimerización. La mezcla de reacción obtenida en el reactor de polimerización se transfiere a un primer recipiente de separación, denominado frecuentemente separador de producto a alta presión, y se separa en una fracción gaseosa y una fracción líquida a una presión de 15 MPa a 50 MPa. La fracción gaseosa extraída del primer recipiente de separación se alimenta a través de la línea de reciclaje de gas a alta presión al lado de succión del compresor secundario. En la línea de reciclaje de gas a alta presión, el gas se purifica habitualmente mediante varias etapas de purificación a partir de componentes no deseados, como polímero u oligómeros arrastrados. La fracción líquida extraída del primer recipiente de separación, que normalmente todavía comprende monómeros disueltos, como etileno y comonómeros en una cantidad de 20% a 40% en peso, se transfiere a un segundo recipiente de separación, frecuentemente denominado separador de producto a baja presión, y adicionalmente se separa a presión reducida, normalmente a una presión absoluta en el rango de 0,1 a 0,5 MPa, en componentes poliméricos y gaseosos. La fracción gaseosa extraída del segundo recipiente de separación se alimenta a través de la línea de reciclaje de gas a baja presión al compresor primario, preferiblemente a la primera de las etapas. Además, la línea de reciclaje de gas a baja presión normalmente comprende varias etapas de purificación para purificar el gas de componentes no deseados.

Preferiblemente, el gas reciclado proveniente de la línea de reciclado de gas a baja presión se comprime en las primeras etapas del compresor primario a la presión de la alimentación nueva de monómeros etilénicamente insaturados, preferiblemente etileno, combinadas posteriormente con la alimentación de gas nuevo y los gases combinados son comprimidos adicionalmente en el compresor primario a la presión de 10 MPa a 50 MPa.

Preferiblemente, el compresor primario comprende cinco o seis etapas de compresión, dos o tres antes de agregar el gas nuevo y dos o tres después de agregar el gas nuevo. El compresor secundario tiene preferiblemente dos etapas: una primera etapa, que comprime el gas desde aproximadamente 30 MPa a aproximadamente 120 MPa, y una segunda etapa, que comprime adicionalmente el gas desde aproximadamente 120 MPa hasta la presión final de polimerización.

En el proceso de polimerización de la presente divulgación, la presión dentro del reactor de polimerización se controla mediante una válvula de control de presión dispuesta a la salida del reactor de polimerización. Los sensores para medir la presión se pueden disponer en varias posiciones del reactor de polimerización. También es posible tener sensores de presión en más de una posición. En una realización preferida de la presente invención, se ubican dos o más sensores de presión que están ubicados esencialmente en la misma posición y un valor de presión promedio, que se calcula como valor medio para las presiones medidas por los dos o más sensores de presión, y se considera como señal de presión indicativa de la presión dentro del reactor de polimerización. Preferiblemente, se usan dos o tres sensores de presión para calcular el valor de presión promedio. Sin embargo, también es posible operar el proceso de la presente divulgación con solo un sensor para medir la presión del reactor. Las señales de presión proporcionadas por los sensores de presión generalmente se alimentan a un controlador que monitorea la válvula de control de presión. Preferiblemente, la presión medida en la entrada del reactor de polimerización se usa como señal para controlar la válvula de control de presión. Sin embargo, también es posible medir la presión en una corriente de alimentación lateral, como una corriente de alimentación de iniciador. La válvula de control de presión puede ser cualquier disposición de válvula que sea adecuada para disminuir la presión de la mezcla de reacción que

abandona el reactor a la presión dentro del primer recipiente de separación. El controlador varía la apertura de la válvula de control de presión en función de las señales de presión recibidas. Dado que el compresor secundario suministra continuamente monómeros en el reactor de polimerización a una velocidad constante esencial, una reducción en la apertura de la válvula de control de presión induce un aumento en la presión dentro del reactor de polimerización mientras que una apertura de la válvula de control de presión reduce la presión dentro el reactor de polimerización. La válvula de control de presión puede operarse por separado del sistema de control de procesos, que controla la planta de polimerización a alta presión, o puede operarse como parte integral de este sistema de control de procesos.

En el caso de un reactor tubular, la eliminación del calor es inhibida en gran medida por una capa de contorno laminar que tiene un alto contenido de polímero en la pared. Para retirar la capa, es una práctica común abrir brevemente la válvula de control de presión en la salida del reactor a intervalos de tiempo constantes que pueden estar en el rango de cada 10 segundos a una vez cada pocas horas. La capa de contorno luego se separa mediante la turbulencia de la mezcla de reacción saliente. Como resultado, la presión dentro del reactor cae primero y luego, después de la reactivación del circuito de control de presión, se aproxima al valor establecido de nuevo. El proceso de abrir periódicamente la válvula de control de presión durante un corto período de tiempo para eliminar la capa de contorno se designa con frecuencia como "patada" o "golpe".

La Figura 1 muestra esquemáticamente una configuración típica para un reactor de polimerización tubular adecuado sin limitar la invención a las realizaciones allí descritas.

El etileno nuevo, que normalmente está bajo una presión de 1,7 MPa, se comprime primero a una presión de aproximadamente 30 MPa mediante un compresor primario (1) y luego se comprime a la presión de reacción de aproximadamente 300 MPa mediante un compresor secundario (2). El regulador de peso molecular se agrega al compresor primario (1). La mezcla de reacción que sale del compresor primario (2) se alimenta al precalentador (3), donde la mezcla de reacción se precalienta a la temperatura de inicio de reacción de aproximadamente 120°C a 220°C, y luego se transporta al reactor tubular (4).

El reactor tubular (4) es básicamente un tubo largo de paredes gruesas con camisas de refrigeración para retirar el calor de reacción liberado de la mezcla de reacción por medio de un circuito refrigerante (no se muestra). El reactor tubular (4) que se muestra en la Figura 1 tiene cuatro puntos de inyección de iniciador espacialmente separados (5a), (5b), (5c) y (5d) para alimentar iniciadores o mezclas de iniciadores 11, 12, 13 y 14 al reactor y, en consecuencia, también cuatro zonas de reacción. Al alimentar iniciadores de radicales libres adecuados, que se descomponen a la temperatura de la mezcla de reacción, en el reactor tubular comienza la reacción de polimerización. La mezcla de reacción abandona el reactor tubular (4) a través de la válvula de control de presión (6) y pasa a un enfriador posterior del reactor (7). Posteriormente, el polímero resultante se separa del etileno sin reaccionar y otros compuestos de bajo peso molecular (monómeros, oligómeros, polímeros, aditivos, disolvente, etc.) por medio de un primer recipiente de separación (8) y un segundo recipiente de separación (9), descargados y granulados a través de un extrusor y granulador (10).

El etileno y los comonómeros que se han separado en el primer recipiente de separación (8) se retroalimentan al extremo de entrada del reactor de tubo (4) en el circuito de alta presión (11) a 30 MPa. Primero se liberan de los otros componentes en al menos una etapa de purificación y luego se agregan a la corriente de monómero entre el compresor primario (1) y el compresor secundario (2). La Figura 1 muestra una etapa de purificación que consiste en un intercambiador de calor (12) y un separador (13). También se pueden usar una gran variedad de etapas de purificación. El circuito de alta presión (11) generalmente separa las ceras.

El etileno que se ha separado en el segundo recipiente de separación (9), que comprende, además, entre otros, la mayor parte de los productos de bajo peso molecular de la polimerización (oligómeros) y el disolvente, se elabora en el circuito de baja presión (14) a una presión absoluta de aproximadamente 0,1 a 0,5 MPa en una gran variedad de separadores con un intercambiador de calor que se ubica entre cada uno de los separadores. La Figura 1 muestra dos etapas de purificación que consisten en intercambiadores de calor (15) y (17) y separadores (16) y (18). Sin embargo, también es posible usar solo una etapa de purificación o preferiblemente más de dos etapas de purificación. El circuito de baja presión (14) generalmente separa el aceite y las ceras.

La presión de la mezcla de reacción precalentada que sale del precalentador (3) se mide mediante un sensor de presión (19) en una posición entre el precalentador (3) y el reactor tubular (4). El sensor de presión (19) envía una señal indicativa de la presión medida al controlador (20). En función de la señal de presión recibida del sensor de presión (19) y un punto de referencia (PR) indicativo de la presión requerida dentro del reactor de polimerización (4), el controlador (20) controla la presión dentro del reactor de polimerización (4) al ajustar la apertura de la válvula de la válvula de control de presión (6).

Por supuesto, también son posibles diferentes configuraciones para un reactor de polimerización tubular adecuado. Puede ser ventajoso añadir los monómeros no solo en la entrada del tubo del reactor sino también alimentar los monómeros, preferiblemente enfriados, en una gran variedad de puntos diferentes al reactor. Esto se realiza de manera particularmente preferible al comienzo de otras zonas de reacción y especialmente si se usa oxígeno o aire como iniciadores, que normalmente se añade a la alimentación de monómero en el compresor primario.

El proceso de la presente divulgación se refiere a un proceso de polimerización en el que se inicia un programa de apagado de emergencia cuando la válvula de control de presión cierra más de un valor umbral preestablecido y la presión dentro del reactor de polimerización disminuye por debajo de un umbral de presión preestablecido mientras el compresor secundario está operando. Un programa de apagado de emergencia es un procedimiento preimplementado en el que toda la planta de polimerización o solo partes de la planta de polimerización está despresurizada o parcialmente presurizada y el proceso de polimerización se interrumpe. Preferentemente, el programa de apagado de emergencia libera el contenido del reactor que incluye el precalentador y el enfriador postreactor, y el contenido del compresor secundario que incluye la línea de reciclado de gas a alta presión y el reactor separador de producto de alta presión a la atmósfera.

El programa de apagado de emergencia se inicia cuando la válvula de control de presión cierra más de un valor umbral preestablecido y al mismo tiempo la presión dentro del reactor de polimerización disminuye por debajo de un umbral de presión preestablecido. La velocidad de alimentación de los compresores secundarios que se suelen instalar en las plantas de polimerización a alta presión, solo puede variar de forma muy limitada. Eso significa que, mientras el compresor secundario esté funcionando, presiona esencialmente la cantidad de material de la placa de identificación en el reactor de polimerización. En funcionamiento continuo, la presión dentro del reactor de polimerización solo se puede mantener constante si la misma cantidad de material que abandona el reactor se introduce en el reactor. Eso significa para una planta de polimerización a alta presión individual que, en producción estable, la apertura de la válvula de control de presión permanezca esencialmente constante, mientras que el grado de apertura es específico para cada combinación individual de configuración de compresor instalado, presión de válvula de control y uso de otras corrientes de alimentación. Si la válvula de control de presión se cierra más que esta apertura específica de la válvula, se dejan las condiciones de régimen estacionario. Esta situación podría ocurrir si el reactor se apaga o si la planta pasa de un grado de polimerización, que se produce a una presión más baja, a un grado de polimerización, que se produce a una presión más alta. Sin embargo, mientras el compresor secundario aún esté funcionando debería corresponder a un aumento en la presión dentro del reactor de polimerización. Una disminución en la apertura de la válvula de control de presión en paralelo con una disminución en la presión dentro del reactor de polimerización configura una señal inequívoca de una fuga incontrolada de la mezcla de reacción del reactor de polimerización o de una tubería en el lado de descarga del compresor secundario.

La ventaja del proceso de la presente divulgación es que es posible detectar fugas muy rápidamente en una planta de polimerización a alta presión porque medir la presión y controlar el grado de apertura de una válvula son procesos muy rápidos. Es posible apagar la planta antes de que se filtren cantidades significativas de la mezcla de reacción desde la parte de alta presión de la planta y se puede evitar la acumulación de una mezcla posiblemente explosiva de oxígeno/gas de hidrocarburo. El proceso de la presente divulgación es muy confiable y es fácil de implementar en las plantas de polimerización existentes porque todos los equipos que se usan para detectar fugas y para iniciar el programa de apagado de emergencia son equipos clave que deben ser funcionales para operar la planta de polimerización; de manera similar, todos los parámetros del proceso que se emplean para detectar fugas e iniciar el programa de apagado de emergencia son parámetros clave del proceso.

En una realización preferida de la presente divulgación, el reactor de polimerización es un reactor tubular o comprende un reactor tubular. Se prefiere especialmente que el proceso de polimerización se lleve a cabo mediante una breve apertura de la válvula de control de presión en la salida del reactor a intervalos de tiempo constantes, es decir, que el reactor de polimerización es pateado o golpeado. Las caídas de presión cortas dentro del reactor de polimerización inducidas por las patadas no interfieren con la detección de fugas del proceso de la presente divulgación debido a que esta caída de la presión del reactor se correlaciona con una apertura de la válvula de control de presión.

La monitorización continua de la presión dentro del reactor de polimerización puede realizarse en diversas posiciones del reactor de polimerización. Incluso en un reactor tubular, una caída de presión causada por una fuga de la mezcla de reacción se propaga lo suficientemente rápido a través del reactor que todas

las posiciones a lo largo del tubo del reactor son adecuadas para una detección muy rápida de fugas en una planta de polimerización a alta presión. Preferiblemente, la presión se controla a la entrada del reactor de polimerización, es decir, en el lado de descarga del compresor secundario antes de que la mezcla de reacción ingrese al reactor de polimerización porque el polímero aún no se ha formado en esta posición y, en consecuencia, la probabilidad de bloqueo de un sensor de presión por una capa de polímero se reduce al mínimo. Además, las variaciones de presión causadas por las breves aperturas constantes de la válvula de control de presión son menos pronunciadas en la entrada del reactor de polimerización que en la proximidad de la válvula de control de presión y, por lo tanto, el esfuerzo mecánico del sensor de presión y el riesgo de la falla de este componente se reduce.

En una realización preferida de la presente divulgación, el programa de apagado de emergencia, que se inicia después de que la válvula de control de presión cierra más que el valor umbral preestablecido y la presión dentro del reactor de polimerización disminuye por debajo del umbral de presión preestablecido, primero activa un sistema de diluvio o riego que rocía o proporciona de otro modo agua en el reactor de polimerización antes de que el contenido del reactor se libere a la atmósfera. El agua que entra en contacto con el reactor de polimerización caliente se evapora inmediatamente y el vapor de expansión, por una parte, diluye el gas de hidrocarburo posiblemente en fuga y, por otra parte, desplaza el oxígeno en las proximidades del reactor de polimerización. Por lo tanto, se reduce

drásticamente la probabilidad de que el contenido del reactor liberado a la atmósfera por el programa de apagado de emergencia y la mezcla del reactor posiblemente fugada se combinen en las proximidades del reactor de polimerización en caliente con un riesgo incluso mayor. Además, el agua enfría la estructura de soporte que transporta las partes tubulares del reactor. En una realización preferida, el sistema de diluvio o rociador comprende una estructura de soporte, bombas, tuberías y boquillas que están distribuidas a lo largo del reactor. Las etapas del programa para proporcionar agua al reactor pueden iniciarse antes o poco después del inicio de las etapas del programa para liberar la presión dentro del reactor.

Se prefiere más particularmente que el controlador emita además una señal de alarma cuando la válvula de control de presión cierra más que un valor de umbral preestablecido y la presión está por encima del umbral de presión preestablecido. Esta situación podría ocurrir si la válvula de control de presión está desgastada. Podría suceder que la válvula de control de presión tenga que cerrar más que el valor de umbral preestablecido para mantener la presión de las operaciones de estado estacionario. Sin embargo, el programa de apagado de emergencia no se iniciaría porque la presión dentro de la planta de polimerización permanecería por encima del umbral de presión. La salida de señal alarmante cuando la válvula de control de presión se cierra más que el valor umbral preestablecido y la presión está por encima del umbral de presión preestablecido se puede usar entonces para el mantenimiento preventivo de la planta de polimerización.

Ejemplo

Se llevaron a cabo polimerizaciones continuas de etileno como monómero etilénicamente insaturado en un reactor tubular a alta presión del diseño que se muestra en la Figura 1 y tiene en total una longitud de 1.800 m y un diámetro de 62 mm. El controlador (20) para controlar la válvula de control de presión (6) se alimentó con una señal de presión procedente de 3 sensores de presión (19) dispuestos entre el precalentador (3) y el reactor tubular (4). Los iniciadores de polimerización peroxídicos se dosificaron en el reactor tubular en cuatro posiciones a través de los puntos de inyección (5a), (5b), (5c) y (5d), mediante isododecano como disolvente adicional. Se añadió propionaldehído como regulador de peso molecular a la corriente de etileno nuevo que ingresa al compresor primario (1) en una cantidad de 1,5 a 2 kg por tonelada de polietileno producido. El compresor secundario (2) fue operado con un flujo de etileno de 88 toneladas métricas/h. Las polimerizaciones se llevaron a cabo a una presión de entrada del reactor de 280 MPa, que corresponde a una apertura de la válvula de control de presión del 91%. Para eliminar las capas de contorno laminares, la válvula de control de presión se abrió brevemente a una apertura del 85% cada 30 segundos, lo que produjo una caída temporal de la presión en la entrada del reactor a 265 MPa.

Mientras se realizaba una polimerización en estado estacionario, una pieza del equipo falló y dio como resultado una fuga severa del medio de reacción. La fuga se detectó unos 30 segundos después del incidente.

El análisis retrospectivo de las condiciones del reactor provocó que el valor del control de presión comenzara a cerrarse inmediatamente después del incidente y alcanzó una apertura de 100%, es decir, cierre total, 6 segundos después del incidente. En paralelo, también la presión en la entrada del reactor comenzó a caer inmediatamente después del incidente. Dentro de los 6 segundos del incidente, la presión había disminuido a 270 MPa.

Al seleccionar los valores umbral de 100% para la apertura de la válvula de control de presión y 270 MPa para la presión del reactor, un controlador de conformidad con el proceso de la presente divulgación habría iniciado un programa de apagado de emergencia 6 segundos después del incidente.

40

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para polimerizar o copolimerizar monómeros etilénicamente insaturados en presencia de iniciadores de polimerización de radicales libres, donde la polimerización se lleva a cabo a temperaturas de 100°C a 350°C y presiones en el intervalo de 10 MPa a 500 MPa en un reactor de polimerización continuamente accionado que está controlado por una válvula de control de presión en la salida del reactor de polimerización y la mezcla de monómeros se lleva a la presión de polimerización mediante una combinación de un compresor primario y un compresor secundario,
10 el proceso comprende la supervisión continua de la presión dentro del reactor de polimerización por uno o más sensores de presión, lo que crea una señal de presión indicativa de la presión dentro del reactor de polimerización y alimenta la señal de presión a un controlador para monitorear la válvula de control y que el controlador modifique la apertura de la válvula de control de presión a fin de controlar la presión dentro del reactor de polimerización, donde el controlador inicia un programa de apagado de emergencia cuando la válvula de control de presión cierra más de un valor de umbral preestablecido y la presión dentro del reactor de polimerización disminuye por debajo de un umbral de presión preestablecido.
- 15 2. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, donde el controlador inicia entonces el programa de apagado de emergencia solo mientras el compresor secundario esté funcionando.
- 20 3. El proceso de conformidad con la reivindicación 1 o 2, donde la polimerización se lleva a cabo en uno o más reactores tubulares o en uno o más reactores de autoclave o en combinaciones de esos reactores.
- 25 4. El proceso de conformidad con la reivindicación 1 o 2, donde el reactor de polimerización es un reactor tubular.
5. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la presión dentro del reactor de polimerización se controla a la entrada del reactor de polimerización.
- 30 6. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la presión se controla mediante dos o más sensores de presión que están ubicados esencialmente en la misma posición y un valor de presión promedio, que se calcula como valor medio para las presiones medidas por los dos o tres sensores de presión, y se considera como señal de presión indicativa de la presión dentro del reactor de polimerización.
- 35 7. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el programa de apagado de emergencia libera el contenido del reactor que incluye el precalentador y el enfriador postreactor, y el contenido del compresor secundario que incluye la línea de reciclado de gas a alta presión y el reactor separador de producto de alta presión a la atmósfera.
- 40 8. El proceso de conformidad con la reivindicación 7, donde el programa de apagado de emergencia activa primero un sistema de diluvio o rociador que pulveriza agua sobre el reactor de polimerización antes de liberar el contenido del reactor y el compresor secundario a la atmósfera.
- 45 9. El proceso de conformidad con la reivindicación 8, donde el sistema de diluvio o rociador comprende una estructura de soporte, bombas, tuberías y boquillas que están distribuidas a lo largo del reactor.
10. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el controlador emite una señal de alarma cuando la válvula de control de presión cierra más que un valor de umbral preestablecido y la presión está por encima del umbral de presión preestablecido.

Fig. 1

