

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 930**

51 Int. Cl.:

B01J 8/00 (2006.01)

B01J 8/20 (2006.01)

B01J 19/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.09.2007 PCT/US2007/020743**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.04.2008 WO08042177**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2007 E 07838858 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019 EP 2076548**

54 Título: **Boquilla efervescente para inyección de catalizador y método para usar esta boquilla**

30 Prioridad:

03.10.2006 US 848910 P

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

18.03.2020

73 Titular/es:

**UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)
5555 San Felipe, Suite 1950
Houston, TX 77056, US**

72 Inventor/es:

**LIPP, CHARLES, W.;
LYNN, TIMOTHY, R.;
SAVATSKY, BRUCE, J.;
OSKAM, JOHN, H.;
DAVIS, MARK, B.;
TERRY, KERSTEN, A.;
ZILKER, DANIEL, P. y
BLOOD, MARK, W.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 748 930 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

Boquilla efervescente para inyección de catalizador y método para usar esta boquilla

Campo de la invención

5 Las realizaciones de la presente invención se refieren en general a una boquilla para inyección de catalizador y a métodos para utilizar la misma. Más particularmente, las realizaciones de la presente invención se refieren a una boquilla efervescente para inyección de catalizador utilizable en la producción de poliolefinas y a métodos para producir la misma.

Antecedentes

10 Los catalizadores líquidos utilizados en la polimerización en fase gaseosa ofrecen muchas ventajas con respecto a los catalizadores convencionales con soporte sólido. Por ejemplo, los catalizadores líquidos requieren menos equipos y materias primas para su producción. Además, los catalizadores líquidos transmiten menos impurezas al producto de polímero final. Por otra parte, el área superficial de un material de soporte no influye negativamente en la actividad de los catalizadores líquidos. La patente de EE. UU. n° 5,317,036 describe detalles adicionales para el uso de catalizadores líquidos para polimerización en fase gaseosa. Otras referencias de antecedentes incluyen el documento GB 618 674 A.

15 Independientemente del tipo de catalizador, la polimerización de olefinas, en especial la polimerización en fase gaseosa depende de la inyección uniforme y reproducible del catalizador en la reacción química. El catalizador se debería dispersar uniformemente por todos los materiales de reacción para promover una polimerización uniforme. Una dispersión eficaz de catalizador dentro del reactor evita el ensuciamiento y promueve una producción uniforme y consistente del producto de polímero.

20 Sin embargo, la inyección de catalizador líquido en un sistema de reactor plantea diversos desafíos. Por ejemplo, por regla general el catalizador es soluble en el medio de reacción y se puede depositar sobre la resina o polímero que se forma en el reactor, acelerando la polimerización sobre la superficie de las partículas del lecho. Cuando las partículas de resina revestidas aumentan de tamaño, las partículas están expuestas a una mayor fracción de solución o pulverización de catalizador debido a las mayores dimensiones de sección transversal. Si se deposita demasiado catalizador sobre las partículas de polímero, las partículas de polímero pueden crecer hasta tal punto que las partículas no se pueden fluidificar, provocando la parada del reactor.

25 Además, al inyectar catalizador líquido en el reactor, la velocidad de polimerización inicial puede ser tan alta que las partículas de polímero o resina recién formadas se ablandan o funden. Dicho polímero ablandado o fundido se puede adherir entre sí formando partículas más grandes en el lecho fluidizado. Estas partículas grandes no se pueden fluidificar y/o pueden obstruir el reactor, lo que hace que sea necesario parar el reactor. Por el contrario, si el tamaño de partícula de polímero es demasiado pequeño, se puede producir arrastre. Las partículas arrastradas pueden ensuciar las líneas de reciclado, los compresores y los enfriadores. Las partículas arrastradas también pueden aumentar la electricidad estática, lo que puede causar una formación de láminas en el reactor. La formación de láminas hace que sea necesario parar el reactor para poder eliminarlas.

30 Se han propuesto diversas boquillas para inyectar catalizador líquido en sistemas de reactor. La patente de EE. UU. n° 4,163,040 describe una boquilla de pulverización de catalizador que utiliza un elemento de válvula sesgado para regular el flujo de catalizador. Por ejemplo, la patente de EE. UU. n° 5,693,727 describe una boquilla de pulverización de catalizador que utiliza una cubierta alrededor de un tubo de inyección central. Las patentes de EE. UU. n° 5,962,606 y 6,075,101 describen una boquilla de pulverización de catalizador perpendicular y una boquilla de pulverización de catalizador efervescente. Las patentes de EE. UU. n° 6,211,310 y 6,500,905 describen una boquilla de pulverización de catalizador que tiene tubos concéntricos para hacer fluir un gas de limpieza y un gas de desviación junto con el catalizador.

35 El documento US-A-5,948,871 describe configuraciones de tubo y boquilla utilizadas para pulverizar catalizador líquido en una zona pobre en partículas en un lecho fluidizado de un reactor.

40 El documento US-B-6,211,310 describe un proceso para producir polímeros estereorregulares o regiorregulares, en el que el catalizador líquido se introduce mediante un sistema de suministro de catalizador que comprende (i) un tubo de gas de desviación de partículas que incluye un tubo o boquilla de inyección de catalizador, o (ii) un tubo de gas de desviación de partículas que incluye un tubo de gas de limpieza de punta, que a su vez incluye un tubo o boquilla de catalizador.

45 El documento US-A-4,493,636 describe un método y sistema para inyectar carbón y fluidos de proceso en un reactor de gasificación de lecho fluidizado. Tres tubos concéntricos se extienden verticalmente hacia arriba dentro del lecho fluidizado. A través de un tubo interior se inyecta carbón en forma de partículas en un gas de transporte, y a través de un espacio anular interior alrededor del tubo interior se inyecta una mezcla de oxígeno y vapor rica en oxígeno. A través de un espacio anular que rodea el espacio anular interior se inyecta un medio gaseoso relativamente pobre en contenido de oxígeno.

Otras referencias de antecedentes incluyen los documentos WO 98/37101, WO 98/37102 y EP 0 844 020 A.

5 Estos diseños de boquilla se podrían mejorar para abordar los problemas de crecimiento acelerado de polímero arriba descritos, así como el crecimiento y la acumulación de partículas en la propia boquilla. Dicho crecimiento y acumulación de partículas puede obstruir la boquilla, lo que disminuye la velocidad de inyección del catalizador si no bloquea la inyección por completo. Como resultado de ello, la inyección y dispersión del catalizador se vuelve impredecible y poco fiable, lo que conduce a reactores sucios y productos fuera de las especificaciones.

10 Además, los catalizadores recientemente desarrollados con alta actividad catalítica presentan muchos desafíos nuevos. Por regla general, estos nuevos catalizadores tienen perfiles cinéticos altos y se polimerizan antes de dispersarse en el lecho del reactor. Como tales, estos catalizadores altamente activos son aún más propensos a la formación de aglomeraciones no deseadas y ensuciamiento.

15 Por lo tanto, existe la necesidad de una boquilla de inyección capaz de suministrar catalizador líquido a un sistema de reactor de modo uniforme y repetible. También existe la necesidad de un método de polimerización que suministre uniformemente catalizador líquido a un sistema de reactor. Además, existe la necesidad de un método de polimerización que utilice un catalizador líquido y sea capaz de controlar el crecimiento del polímero y el tamaño de partícula.

Compendio de la invención

Se proporciona una boquilla para inyección de catalizador para la polimerización de olefinas. La boquilla incluye un primer conducto que comprende un cuerpo, una sección cónica y una sección de punta que incluye una punta de inyección;

20 un segundo conducto que tiene una superficie interior y una superficie exterior, comprendiendo el segundo conducto múltiples orificios espaciados en dirección radial y axial alrededor del mismo, y estando dispuesto el primer conducto alrededor del segundo conducto de tal modo que definen un primer espacio anular entre los mismos; y

25 un elemento de soporte dispuesto al menos parcialmente alrededor de la superficie exterior del primer conducto de tal modo que definen un segundo espacio anular entre los mismos, teniendo el elemento de soporte una superficie exterior convergente en un primer extremo del mismo, extendiéndose dicha punta de inyección de dicho primer conducto de 1,27 a 5,08 cm (de 0,5 a 2 pulgadas) desde dicho primer extremo de dicho elemento de soporte, y teniendo dicha sección de punta un espesor anular entre 0,25 y 1,57 mm (entre 0,01 y 0,062 pulgadas).

También se proporciona un método para inyección de catalizador. El método consiste en dotar al reactor de una o más boquillas, comprendiendo al menos una boquilla:

30 un primer conducto que comprende un cuerpo, una sección cónica y una sección de punta que incluye una punta de inyección;

un segundo conducto que tiene una superficie interior y una superficie exterior, comprendiendo el segundo conducto múltiples orificios espaciados en dirección radial y axial alrededor del mismo, y estando dispuesto el primer conducto alrededor del segundo conducto de tal modo que definen un primer espacio anular entre los mismos; y

35 un elemento de soporte dispuesto al menos parcialmente alrededor de la superficie exterior del primer conducto de tal modo que definen un segundo espacio anular entre los mismos, teniendo el elemento de soporte una superficie exterior convergente en un primer extremo del mismo, extendiéndose dicha punta de inyección de dicho primer conducto de 1,27 a 5,08 cm (de 0,5 a 2 pulgadas) desde dicho primer extremo de dicho elemento de soporte, y teniendo dicha sección de punta un espesor anular entre 0,25 y 1,57 mm (entre 0,01 y 0,062 pulgadas);

40 conducir una suspensión de catalizador a través del primer espacio anular y al interior del reactor;

conducir uno o más monómeros a través del segundo espacio anular y al interior del reactor; y

conducir uno o más gases inertes a través del espacio anular del segundo conducto al interior del primer espacio anular y al interior del reactor.

Breve descripción de los dibujos

45 Para que las características arriba mencionadas de la presente invención se puedan entender detalladamente se puede proporcionar una descripción más particular de la invención, resumida brevemente más arriba, con referencia a realizaciones, algunas de las cuales están ilustradas en los dibujos adjuntos. No obstante, se ha de señalar que los dibujos adjuntos solo ilustran realizaciones típicas de esta invención y, por lo tanto, no han de ser considerados como limitativos del alcance de ésta, ya que la invención puede admitir otras realizaciones igualmente eficaces.

50 La Figura 1 muestra una representación esquemática de una boquilla de inyección de acuerdo con una o más realizaciones descritas.

La Figura 1A muestra una representación esquemática ampliada de la boquilla de inyección mostrada en la Figura 1.

La Figura 2 muestra una vista en sección transversal a lo largo de las líneas 2-2 de la Figura 1A.

La Figura 3 muestra una representación esquemática de un segundo conducto 140 ilustrativo.

La Figura 4 muestra una vista en sección transversal del segundo conducto 140 a lo largo de las líneas 4-4 de la Figura 3.

5 La Figura 5 muestra una representación esquemática parcial ampliada de un primer conducto ilustrativo.

La Figura 6 muestra un diagrama de flujo de un sistema de fase gaseosa ilustrativo para producir poliolefina.

Descripción detallada

10 A continuación se proporcionará una descripción detallada. Cada una de las reivindicaciones adjuntas define una invención independiente que, para fines de infracción, se reconoce que incluye equivalentes a los diversos elementos o limitaciones especificados en las reivindicaciones. Dependiendo del contexto, todas las referencias a la "invención" más abajo se pueden referir en algunos casos únicamente a determinadas realizaciones específicas. En otros casos se reconocerá que las referencias a la "invención" se referirán a la materia en cuestión mencionada en una o más de las reivindicaciones, pero no necesariamente en todas ellas. Cada una de las invenciones se describirá ahora con mayor detalle más abajo, incluyendo realizaciones, versiones y ejemplos específicos, pero las invenciones no se limitan a estas realizaciones, versiones o ejemplos, que se incluyen para permitir que un experto común en la técnica realice y utilice las invenciones cuando la información contenida en esta patente se combina con información y tecnología disponible.

20 La Figura 1 muestra una representación esquemática de una boquilla 100 de inyección de acuerdo con una o más realizaciones descritas. En una o más realizaciones, la boquilla 100 incluye un primer conducto 120, un segundo conducto 140 y un elemento 150 de soporte. La sección transversal del primer conducto 120, el segundo conducto 140 y el elemento 150 de soporte puede tener cualquier forma. Por ejemplo, la sección transversal del primer conducto 120, el segundo conducto 140 y el elemento 150 de soporte puede tener en cada caso forma circular, cuadrada, rectangular, poligonal, elíptica u ovalada, solo por nombrar algunas. Preferiblemente, el primer conducto 120, el segundo conducto 140 y el elemento 150 de soporte son elementos tubulares o anulares que tienen diámetros interiores y exteriores. En una o más realizaciones, el primer conducto 120, el segundo conducto 140 y el elemento 150 de soporte son concéntricos.

25 En una o más realizaciones, el primer conducto 120 rodea una superficie exterior (es decir, el diámetro exterior) del segundo conducto 140, y el elemento 150 de soporte rodea al menos parcialmente un diámetro exterior del primer conducto 120. Por consiguiente, tanto el primer conducto 120 como el segundo conducto 140 están rodeados al menos parcialmente por el elemento 150 de soporte.

30 La Figura 1A muestra una representación esquemática ampliada de la boquilla 100 de inyección mostrada en la Figura 1. Con referencia a las Figuras 1 y 1A, el primer conducto 120 o "tubular exterior" es un conducto que rodea una superficie exterior del segundo conducto 140 o "tubular interior", de tal modo que definen un espacio anular o zona ("primer espacio anular") 185 entre los mismos. El primer conducto 120, el segundo conducto 140 y el espacio anular 185 están dispuestos al menos parcialmente dentro del elemento 150 de soporte. La superficie exterior, preferiblemente el diámetro exterior, del primer conducto 120 y la superficie interior, preferiblemente el diámetro interior, del elemento 150 de soporte definen un espacio anular o zona ("segundo espacio anular") 190 entre las mismas.

35 Alrededor de una superficie interior (es decir, diámetro interior) del elemento 150 de soporte o alrededor de la superficie exterior (es decir, diámetro exterior) del primer conducto 120 se pueden disponer uno o más distanciadores 160. Preferiblemente, el o los distanciadores 160 están unidos a la superficie exterior del primer conducto 120. El o los distanciadores 160 centran el primer conducto 120 dentro del espacio anular 190. Se puede usar cualquier cantidad de distanciadores 160. Preferiblemente, cada distanciador 160 es lo más delgado posible para no dificultar u obstruir el recorrido del flujo dentro del espacio anular 190, y está construido con un material con resistencia suficiente para mantener una distancia fija entre el primer conducto 120 y el elemento 150 de soporte durante el funcionamiento de la boquilla 100. Los materiales adecuados incluyen aluminio y acero inoxidable, por ejemplo. En una o más realizaciones, el distanciador 160 presenta una relación longitud/espesor de aproximadamente 10:1 o 20:1 o 30:1 o 40:1 o 50:1.

40 La Figura 2 muestra una vista en sección transversal a lo largo de las líneas 2-2 de la Figura 1A. Dentro del espacio anular 190 definido por el elemento 150 de soporte y el primer conducto 120 se muestran tres distanciadores 160A, 160B, 160C. Preferiblemente, los distanciadores 160A, 160B, 160C están espaciados uniformemente alrededor del diámetro exterior del primer conducto 120. No obstante, se puede utilizar cualquier espaciado y configuración radial.

45 Con referencia de nuevo a la Figura 1A, los distanciadores 160A, 160B, 160C pueden estar situados a aproximadamente 1,27 cm (0,5 pulgadas), aproximadamente 2,54 cm (1 pulgada), aproximadamente 3,81 cm (1,5 pulgadas), aproximadamente 5,08 cm (2 pulgadas), o aproximadamente 7,62 cm (3 pulgadas) desde el extremo de la

55

boquilla 100. En una o más realizaciones, los distanciadores 160A, 160B, 160C están situados a una distancia entre aproximadamente 1,27 cm (0,5 pulgadas) y aproximadamente 2,54 cm (1 pulgada) del extremo de la boquilla 100. Por ejemplo, los distanciadores 160A, 160B, 160C pueden estar situados a aproximadamente 4,1 cm (1-5/8 pulgadas) (pulg.) desde el extremo de la boquilla 100. En una o más de las realizaciones anteriores o en otros lugares de la presente memoria, cada distanciador 160A, 160B, 160C puede estar situado a una distancia diferente del extremo de la boquilla 100. Por ejemplo, cada distanciador 160A, 160B, 160C puede variar de 1,27 cm (0,5 pulgadas) a 7,62 cm (3 pulgadas) desde el extremo de la boquilla 100.

Segundo conducto 140

La Figura 3 muestra una representación esquemática del segundo conducto 140 mostrado en la Figura 1. En una o más realizaciones, el segundo conducto 140 tiene un primer extremo 141 cerrado y un segundo extremo 142 abierto. El segundo extremo 142 puede estar adaptado para recibir uno o más fluidos para que fluyan a través del espacio anular 187 (Figura 1) del segundo conducto 140. Preferiblemente, el primer extremo 141 está cerrado por soldadura formando una punta semiesférica. En una realización preferente, en la que el segundo conducto es tubular o anular, el segundo conducto 140 puede tener un diámetro interior dentro del intervalo de 0,159 cm (1/16") a 1,27 cm (1/2"), preferiblemente de aproximadamente 0,2159 cm (0,085") a 0,635 cm (1/4").

El segundo conducto 140 incluye múltiples orificios 145 que permiten que uno o más fluidos salgan del segundo conducto 140. Los orificios 145 pueden estar diseñados y situados alrededor del segundo conducto 140 de modo que proporcionan una dispersión consistente y uniforme del fluido que fluye a través de los mismos al interior del espacio anular circundante 185. En una o más realizaciones, el número de orificios 145 formados en el segundo conducto 140 varía de 1 a 1000, preferiblemente de 10 a 100, más preferiblemente de 10 a 20. En una o más realizaciones, cada orificio 145 tiene un diámetro interior que varía entre un mínimo de 0,01 cm, 0,03 cm o 0,05 cm y un máximo de 0,06 cm, 0,08 cm o 1,0 cm.

Preferiblemente, los orificios 145 están espaciados uniformemente alrededor del diámetro del segundo conducto 140. En al menos una realización específica, dos líneas de dos o más orificios 145 están dispuestas en dirección axial alrededor del diámetro del segundo conducto 140, aunque se puede utilizar cualquier cantidad de líneas, como tres o cuatro dependiendo de los caudales y los requisitos de producción. Cada línea puede estar dispuesta en un patrón helicoidal a lo largo del segundo conducto 140. En otras palabras, los orificios 145 de una línea pueden estar espaciados entre sí en dirección radial y axial.

Asimismo, cada orificio 145 de una línea puede estar desplazado en dirección radial con respecto a un orificio 145 de otra línea. Por ejemplo, en una disposición de dos líneas tal como se muestra en la Figura 3, un orificio 145 de una primera línea preferiblemente está desplazado de 90 grados a 180 grados con respecto a un orificio 145 correspondiente en dirección axial de la segunda línea. En una disposición de tres líneas, los orificios 145 correspondientes en dirección axial preferiblemente están desplazados aproximadamente 120 grados entre sí, aunque se puede usar cualquier grado de espaciado.

La Figura 4 muestra una vista en sección transversal del segundo conducto 140 a lo largo de las líneas 4-4 de la Figura 3. La Figura 4 muestra un espaciado radial ilustrativo de un orificio 145A de una primera línea y un orificio 145B de una segunda línea. El orificio 145A de la primera línea se muestra desplazado aproximadamente 90 grados con respecto al orificio 145B de la segunda línea. No obstante, se puede usar cualquier grado de espaciado. Por ejemplo, los orificios de líneas diferentes pueden estar espaciados en dirección radial entre 5 grados y 180 grados, preferiblemente de 10 grados a 160 grados, más preferiblemente de 20 grados a 100 grados, y más preferiblemente de 60 grados a 90 grados.

Con referencia a las Figuras 3 y 4, cada orificio 145 puede estar conformado y dimensionado independientemente de los otros. En una o más realizaciones, la forma de cualquier orificio 145 dado puede ser circular, curvada, ovalada, elíptica, cuadrada, rectangular o cualquier otra forma poligonal. Por ejemplo, los orificios 145 de una línea helicoidal dada pueden presentar cualquier combinación de dos o más formas, incluyendo circular, curvada, ovalada, elíptica, cuadrada, rectangular y cualquier otra forma poligonal. Del mismo modo, los orificios 145A, 145B de líneas desplazadas entre sí pueden presentar la misma combinación de formas.

En una o más realizaciones, los orificios 145 de una línea dada tienen la misma forma y tamaño. En una o más realizaciones, los orificios 145 de una línea dada tienen diferentes formas y tamaños. En una o más realizaciones, los orificios 145 de una línea dada tienen la misma forma y tamaño que los orificios 145 de una o más líneas diferentes. En una o más realizaciones, los orificios 145 de una línea dada tienen formas y tamaños diferentes a los de los orificios 145 de una o más líneas diferentes.

La parte del segundo conducto 140 sobre la cual se taladran los agujeros puede variar de 0,5 a 25 cm de longitud, aunque los agujeros están preferiblemente presentes en los últimos 1 a 2 cm del segundo conducto 140 (es decir, desde el primer extremo 141).

En relación con el primer conducto 120, el segundo conducto 140 puede estar situado de tal modo que el primer extremo 141 está situado a menos de 7,6 cm (3") de una punta 121 ("punto de pulverización") del primer conducto 120. En una o más realizaciones, el primer extremo 141 del segundo conducto 140 está situado a una distancia de

1,27 cm (0,5 pulgadas) a 7,62 cm (3 pulgadas) desde la punta 121 del primer conducto 120. En una o más realizaciones, el primer extremo 141 del segundo conducto 140 está situado a una distancia de 1,27 cm (0,5 pulgadas) a 3,81 cm (1,5 pulgadas) desde la punta 121 del primer conducto 120. En una o más realizaciones, el primer extremo 141 del segundo conducto 140 está situado a una distancia de 1,27 cm (0,5 pulgadas) a 2,54 cm (1 pulgada) desde la punta 121 del primer conducto 120.

Primer conducto 120

Considerando el primer conducto 120 con más detalle, la Figura 5 muestra una representación esquemática parcial ampliada del primer conducto 120. El primer conducto 120 puede incluir un cuerpo 122, una sección 126 de transición y un primer extremo o sección 127 de punta. El cuerpo 122 tiene una superficie o diámetro interior 122A que define un paso o espacio anular 185 a través de la misma. La superficie o diámetro interior 122A es relativamente constante desde un segundo extremo 120B del primer conducto 120 hasta la sección 126 de transición. La superficie o diámetro interior 126A de la sección 126 de transición también define un paso o espacio anular a través de la misma y disminuye o converge gradualmente (es decir, se estrecha) hasta la superficie o diámetro interior 128 de la sección 127 de punta. La superficie o diámetro interior 128 de la sección 127 de punta también define un paso o espacio anular a través de la misma y es relativamente constante a todo lo largo de la sección 127 de punta.

Al menos una parte de la superficie o diámetro interior 122A y al menos una parte de la superficie o diámetro interior 126A definen la zona 180 de mezcla dentro de las mismas. La longitud de la zona 180 de mezcla depende de los requisitos del proceso y puede ser manipulada mediante la longitud y el espaciamiento del segundo conducto 140 en relación con la superficie o diámetro interior 126A convergente del primer conducto 120.

En una realización preferente, en la que el primer conducto 120 es tubular o anular, la inclinación del diámetro interior 126A puede variar dependiendo de los requisitos del proceso y de los caudales de inyección de catalizador. En una o más realizaciones, la inclinación (y/x) del diámetro interior 126A de la sección 126 de transición varía de un mínimo de 2:1, 2:1 o 5:1 a un máximo de 7:1, 10:1 o 20:1.

En funcionamiento, la turbulencia del fluido o de los fluidos que salen de la boquilla 100 crea un flujo de retorno que puede depositar catalizador sobre el diámetro exterior del primer conducto 120. Dicho depósito puede experimentar posteriormente una polimerización y ensuciar la boquilla 100. En consecuencia, la superficie o diámetro exterior 124 de la sección 127 de punta es cónica o converge en la punta 121 ("punto de pulverización"). Los ángulos de conicidad adecuados varían de un mínimo de 4°, 5° o 6° a un máximo de 10°, 15° o 20°. Se pueden tolerar ángulos de conicidad mayores, dado que la conicidad con respecto a la horizontal es gradual. Preferiblemente, el ángulo de conicidad varía de 5° a 10°. En una o más realizaciones, el ángulo de conicidad es de aproximadamente 7°.

La sección 127 de punta puede tener una variedad de configuraciones de sección transversal que incluyen, pero no se limitan a configuraciones circular, elíptica, ovalada, cuadrada, rectangular, poligonal o parabólica. La inclinación de la superficie o diámetro exterior 124 de la sección 127 de punta puede variar dependiendo de requisitos del proceso y de los caudales de inyección de catalizador. En una o más realizaciones, la inclinación (y/x) del diámetro exterior 124 puede variar de un mínimo de 2:1, 2:1 o 5:1 a un máximo de 7:1, 10:1 o 20:1.

Una punta 121 pequeña puede ayudar a prevenir el ensuciamiento al proporcionar un área superficial más pequeña para la acumulación de catalizador y polímero. La sección 127 de punta tiene un espesor anular entre 0,25 y 1,57 mm (entre 0,01 y 0,062 pulgadas) para minimizar el ensuciamiento mientras se mantiene una resistencia adecuada.

El primer conducto 120 puede tener un diámetro interior que varía de aproximadamente 0,318 cm (0,125 pulgadas) a aproximadamente 7,62 cm (3 pulgadas). En una o más realizaciones, el primer conducto 120 puede tener un diámetro interior que varía de aproximadamente 0,318 cm (0,125 pulgadas) a aproximadamente 3,81 cm (1,5 pulgadas). En una o más realizaciones, el primer conducto 120 puede tener un diámetro interior que varía de 0,318 cm (0,125 pulgadas) a 1,27 cm (0,5 pulgadas).

En una o más realizaciones preferentes, el primer conducto 120 está situado dentro del elemento 150 de soporte de tal modo que la punta 121 del primer conducto 120 se extiende aproximadamente 2,5 cm (1") desde el extremo del elemento 150 de soporte. En uno o más realizaciones preferentes, la punta 121 del primer conducto 120 se extiende aproximadamente 3,81 cm (1,5 pulgadas) desde el extremo del elemento 150 de soporte.

En una o más realizaciones, la punta 121 del primer conducto 120 se extiende de 1,27 cm (0,5 pulgadas) a 3,81 cm (1,5 pulgadas) desde el primer extremo 141 del segundo conducto 140. En una o más realizaciones, la punta 121 del primer conducto 120 se extiende de 1,27 cm (0,5 pulgadas) a 2,54 cm (1 pulgada) desde el primer extremo 141 del segundo conducto 140.

Elemento de soporte 150

Con referencia de nuevo a la Figura 1, el elemento 150 de soporte puede incluir un primer extremo que tiene una sección embreada 152. El elemento 150 de soporte también puede incluir un segundo extremo que está abierto para permitir que fluya un fluido a través del mismo. En una o más realizaciones, el elemento 150 de soporte está asegurado en una pared 110 de reactor. Preferiblemente, el elemento 150 de soporte está asegurado en una pared 110 de

reactor. En una o más realizaciones, la sección embridada 152 puede estar adaptada para acoplarse o lindar con una parte embridada 105 de la pared 110 de reactor, tal como se muestra. Se puede utilizar cualquier otro método convencional para asegurar o sujetar tubos o tuberías.

5 En una realización preferente, el elemento 150 de soporte es un elemento tubular o anular. El elemento 150 de soporte tiene preferiblemente un diámetro interior lo suficientemente grande como para rodear el primer conducto 120. En una o más realizaciones, el diámetro interior del elemento 150 de soporte es de aproximadamente 1,27 cm (0,5 pulgadas), aproximadamente 1,59 cm (0,625 pulgadas), o aproximadamente 1,91 cm (0,75 pulgadas). En una o más realizaciones, el diámetro interior del elemento 150 de soporte varía de un mínimo de 1,27 cm (0,5 pulgadas) a un máximo de 1,91 cm (0,75 pulgadas). En una o más realizaciones, el diámetro interior del elemento 150 de soporte varía de un mínimo de 1,27 cm (0,5 pulgadas) a un máximo de 1,59 cm (0,625 pulgadas). En una o más realizaciones, el diámetro interior del elemento 150 de soporte varía de un mínimo de 1,59 cm (0,625 pulgadas) a un máximo de 1,91 cm (0,75 pulgadas).

15 En una o más realizaciones, al menos una parte del elemento 150 de soporte tiene un diámetro exterior 151 cónico, tal como está representado en la Figura 1A. El segundo extremo ("extremo abierto") del elemento 150 de soporte es preferiblemente cónico para reducir el espesor de pared en la punta del elemento 150 de soporte. Tal como se ha descrito más arriba con referencia a la punta 121 del primer conducto 120, la minimización del área en la punta del elemento 150 de soporte ayuda a evitar ensuciamientos. El ensuciamiento puede estar causado por la formación de aglomeración de polímero sobre la boquilla 100.

Líneas de alimentación

20 Con referencia a las Figuras 1 y 1A, la boquilla 100 de inyección está en comunicación de fluido con una o más (en la Figura 1 se muestran tres) líneas 120A, 140A, 150A de alimentación. Cada línea 120A, 140A, 150A de alimentación proporciona un recorrido de flujo independiente para uno o más monómeros, gases de purga y catalizador y/o sistemas de catalizador a uno o más cualesquiera de los conductos 120, 140, 150. Por ejemplo, la línea 120A de alimentación ("primera línea de alimentación") puede estar en comunicación de fluido con el espacio anular 185 definido por la superficie interior del primer conducto 120 y la superficie exterior del segundo conducto 140. En una o más de las realizaciones anteriores o en otros lugares de la presente memoria, una línea 140A de alimentación ("segunda línea de alimentación") puede estar en comunicación de fluido con el espacio anular 187 dentro del segundo conducto 140. En una o más de las realizaciones anteriores o en otros lugares de la presente memoria, una línea 150A de alimentación ("tercera línea de alimentación") puede estar en comunicación de fluido con el espacio anular 190 definido por la superficie interior del elemento 150 de soporte y la superficie exterior del primer conducto 120.

35 El o los catalizadores o sistemas de catalizador se inyectan en el primer conducto 120 utilizando la primera línea 120A de alimentación ("línea de alimentación de catalizador"). El o los gases de purga o gases inertes se inyectan en el segundo conducto 140 utilizando la segunda línea 140A de alimentación ("línea de alimentación de gas de purga"). El o los monómeros se inyectan en el elemento 150 de soporte utilizando la tercera línea 150A de alimentación ("línea de alimentación de monómero"). Las líneas 120A, 140A y 150A de alimentación pueden consistir en cualquier conducto capaz de transportar un fluido dentro del mismo. Un conducto adecuado puede consistir en un tubo, una manguera flexible o una tubería. Se puede usar una válvula de tres vías 115 para introducir y controlar el flujo de los fluidos (es decir, suspensión de catalizador, gas de purga y monómero) a la boquilla 100 de inyección. Se puede usar cualquier válvula de tres vías comercialmente disponible.

40 Materiales de construcción

Cualquiera de los conductos 120, 140 y 150 descritos además de los distanciadores 160 se puede construir con cualquier material que no sea reactivo en las condiciones de polimerización seleccionadas. Los materiales adecuados incluyen, pero no se limitan a aluminio, bronce de aluminio, Hastelloy, Inconel, Incoloy, monel, carburo de cromo, carburo de boro, hierro fundido, cerámica, cobre, níquel, carburo de silicio, tántalo, titanio, circonio, carburo de tungsteno, así como determinadas composiciones poliméricas. El acero inoxidable es particularmente preferente.

Funcionamiento de la boquilla

50 En funcionamiento, en la boquilla 100 se introduce una suspensión de catalizador a través de la línea 120A, tal como se está representado en la Figura 1. La suspensión de catalizador fluye a través del espacio anular 185 entre el primer conducto 120 y el segundo conducto 140. La suspensión de catalizador puede tener un caudal de 0,4 kg/h (1 libra por hora (lb/h)) a 23 kg/h (50 lb/h); o de 1,4 kg/h (3 lb/h) a 14 kg/h (30 lb/h); o de 2,3 kg/h (5 lb/h) a 4,5 kg/h (10 lb/h) a través del espacio anular 185. Preferiblemente, la suspensión de catalizador contiene partículas de catalizador completamente formadas suspendidas en uno o más líquidos inertes. En una o más realizaciones, las partículas de catalizador están disueltas al menos parcialmente en uno o más líquidos inertes. En una o más realizaciones, las partículas de catalizador están sustancialmente si no completamente disueltas en el o los líquidos inertes. Las partículas de catalizador pueden incluir uno o más catalizadores, sistemas de catalizador o combinaciones de los mismos.

Los líquidos adecuados incluyen, pero no se limitan a hidrocarburos no funcionales e hidrocarburos alifáticos tales como butano, isobutano, etano, propano, pentano, isopentano, hexano, octano, decano, dodecano, hexadecano,

- 5 octadecano y similares; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano, ciclooctano, norbornano, etilciclohexano y similares; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, etilbenceno, propilbenceno, butilbenceno, xileno y similares; y fracciones de petróleo tales como gasolina, queroseno, aceites ligeros y similares. Asimismo, también se pueden usar hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, clorobenceno y similares. La expresión "no funcional" quiere decir que los líquidos no contienen grupos tales como grupos polares fuertes que puedan desactivar los sitios de metal de transición activos del o de los compuestos catalizadores.
- 10 En la boquilla 100 se pueden introducir uno o más gases de purga inertes a través de la línea 140A. Con referencia a las Figuras 1A y 3, los gases de purga inertes fluyen a través del espacio anular 187 dentro del segundo conducto 140 y se dispersan en al menos una parte del espacio anular 185 a través del o de los orificios 145 dispuestos alrededor del segundo conducto 140. Los gases inertes salientes se mezclan con la suspensión de catalizador cuando entran en contacto dentro del espacio anular 185 y se mezclan adicionalmente en la zona de mezcla 180 antes de entrar en la punta de inyección 127 (representada en la Figura 5).
- 15 Con referencia a las Figuras 1A y 5, la suspensión de catalizador y el gas de purga inerte fluyen a través de la punta de inyección 127 y salen de la boquilla a través de la punta 121. La mezcla de suspensión de catalizador y gas inerte se pulveriza dentro de la corriente de purga de tubo de soporte y se mezcla dentro del lecho fluidizado de polímero. La acción combinada de la atomización primaria desde la punta 121 y la atomización secundaria de la interacción con el flujo del tubo de soporte produce pequeñas gotas que están bien dispersadas dentro del lecho fluidizado, reduciendo así la aglomeración de las partículas de catalizador entrantes.
- 20 Por consiguiente, el caudal del gas de purga debería ser suficiente para suministrar una mezcla de catalizador finamente pulverizada desde la punta 121 de la boquilla. En una o más realizaciones, el caudal de gas de purga está entre 0,4 kg/h (1 lb/h) y 9,1 kg/h (20 lb/h). En una o más realizaciones, el caudal de gas de purga está entre 1,3 kg/h (3 lb/h) y 6,8 kg/h (15 lb/h). En una o más realizaciones, el caudal de gas de purga varía de un mínimo de 0,4 kg/h (1 lb/h), 0,8 kg/h (2 lb/h) o 1,6 kg/h (4 lb/h) a un máximo de 3,2 kg/h (8 lb/h), 5,9 kg/h (13 lb/h) o 9,1 kg/h (20 lb/h).
- 25 Preferiblemente, la cantidad de partículas de catalizador resultante por gota que sale de la boquilla 100 es lo suficientemente pequeña como para evitar o reducir la formación de aglomeración. Por ejemplo, el tamaño de gota resultante que sale de la boquilla 100 es preferiblemente mayor de 30 µm (micras) y menor de 200 µm (micras). En una o más realizaciones, el tamaño de gota resultante que sale de la boquilla 100 puede variar de 50 µm (micras) a 150 µm (micras).
- 30 Con referencia de nuevo a las Figuras 1 y 1A, uno o más monómeros fluyen a través del espacio anular 190 definido entre el tubo 150 de soporte y el primer conducto 120. El o los monómeros se introducen en la boquilla 100 a través de la línea 150A. El flujo de monómero mantiene limpia el área de inyección del catalizador y proporciona un funcionamiento estable al evitar la acumulación de catalizador y el ensuciamiento sobre la superficie exterior del primer conducto 120. El monómero debe fluir a una velocidad suficiente para barrer el diámetro exterior del primer conducto 120. Si el flujo de monómero es bajo, se pueden formar fragmentos poliméricos ricos en catalizador sobre el extremo del primer conducto 120. Esto reducirá la eficiencia del catalizador, lo que se mostrará mediante una reducción de la tasa de producción. Las tasas ejemplares pueden ser de 907 kg/h a 1.136 kg/h (de 2.000 a 2.500 lb/h). Otra función de este flujo de monómero en el espacio anular 190 en el sistema de boquilla descrito consiste en que dispersa el catalizador dentro del reactor de tal modo que las aglomeraciones de polímero en el reactor se reducen o eliminan.
- 35
- 40 En una o más realizaciones, el flujo de monómero está entre 455 kg/h (1.000 lb/h) y 2.273 kg/h (5.000 lb/h). En una o más realizaciones, el flujo de monómero está entre 907 kg/h (2.000) y 1.360 kg/h (3.000 lb/h). En una o más realizaciones, el flujo de monómero varía de un mínimo de 455 kg/h (1.000 lb/h), 682 kg/h (1.500 lb/h) o 907 kg/h (2.000 lb/h) a un máximo de 1.000 kg/h (2.200 lb/h), 1.136 kg/h (2.500 lb/h) o 1.360 kg/h (3.000 lb/h).
- Polimerización
- 45 La boquilla 100 de inyección es adecuada para utilizarla en cualquier proceso de polimerización. Los procesos de polimerización adecuados incluyen solución, fase gaseosa, fase de suspensión y proceso a alta presión, o una combinación de los mismos. Un proceso deseable es una polimerización en fase gaseosa o fase de suspensión de una o más olefinas, siendo al menos una de ellas etileno o propileno.
- 50 La Figura 6 muestra un diagrama de flujo de un sistema de fase gaseosa ilustrativo para producir poliolefina. En una o más realizaciones, el sistema 200 incluye un reactor 240 en comunicación de fluido con uno o más tanques 255 de descarga (solo se muestra uno), tanques 260 de compensación (solo se muestra uno), compresores de reciclado 270 (solo se muestra uno) e intercambiadores de calor 275 (solo se muestra uno). El sistema de polimerización 200 también puede incluir más de un reactor 240 dispuesto en serie, en paralelo o configurado independientemente de los otros reactores, teniendo cada reactor sus propios tanques 255, 260, compresores 270, compresores de reciclado 270 e intercambiadores de calor 275 asociados o, alternativamente, compartir uno o más de los tanques 255, 260, compresores 270, compresores de reciclado 270 e intercambiadores de calor 275 asociados. Para una mayor simplicidad y facilidad de descripción, las realizaciones de la invención se describirán adicionalmente en el contexto de un único tren de reactor.
- 55

En una o más realizaciones, el reactor 240 puede incluir una zona 245 de reacción en comunicación de fluido con una zona 250 de reducción de velocidad. La zona 245 de reacción puede incluir un lecho de partículas de polímero en crecimiento, partículas de polímero formadas y partículas de catalizador fluidificadas por el flujo continuo de componentes gaseosos polimerizables y modificadores en forma de alimentación de reposición y fluido reciclado a través de la zona 245 de reacción.

En cualquier punto del sistema de polimerización se puede introducir una corriente de alimentación o corriente 210 de reposición. Por ejemplo, la corriente de alimentación o corriente 210 de reposición se puede introducir en el lecho fluido del reactor en la zona 245 de reacción o en la sección expandida 250 o en cualquier punto dentro de la corriente 215 de reciclado. Preferiblemente, la corriente de alimentación o corriente 210 de reposición se introduce en la corriente 215 de reciclado antes o después del intercambiador de calor 275. En la Figura 6, la corriente de alimentación o corriente 210 de reposición está representada entrando en la corriente 215 de reciclado detrás del enfriador 275.

La expresión "corriente de alimentación", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a una materia prima, ya sea en fase gaseosa o líquida, utilizada en un proceso de polimerización para producir un producto de polímero. Por ejemplo, una corriente de alimentación puede consistir en cualquier monómero de olefina, incluyendo alquenos sustituidos y no sustituidos que tienen de dos a 12 átomos de carbono, tales como etileno, propileno, buteno, penteno, 4-metil-1-penteno, hexeno, octeno, deceno, 1-dodeceno, estireno y derivados de los mismos. La corriente de alimentación también incluye gas no olefínico tal como nitrógeno e hidrógeno. Las alimentaciones pueden entrar en el reactor en múltiples lugares diferentes. Por ejemplo, los monómeros se pueden introducir en la zona de polimerización de varias maneras, incluyendo la inyección directa en el lecho a través de una boquilla (no mostrada en el dibujo). La corriente de alimentación puede incluir además uno o más alcanos no reactivos que pueden ser condensables en el proceso de polimerización para eliminar el calor de reacción. Algunos alcanos no reactivos ilustrativos incluyen, pero no se limitan a propano, butano, isobutano, pentano, isopentano, hexano, isómeros de los mismos y derivados de los mismos.

El lecho fluidizado tiene el aspecto general de una masa densa de partículas que se mueven individualmente tal como se crea por la percolación de gas a través del lecho. La caída de presión a través del lecho es igual o ligeramente mayor que el peso del lecho dividido por el área de la sección transversal. Por lo tanto, depende de la geometría del reactor. Para mantener un lecho fluidizado viable en la zona 245 de reacción, la velocidad superficial del gas a través del lecho ha de ser mayor que el flujo mínimo requerido para la fluidización. Preferiblemente, la velocidad superficial del gas corresponde al menos a dos veces la velocidad de flujo mínima. Por regla general, la velocidad superficial del gas no es mayor de 1,5 metros/s (5,0 pies/s), y normalmente son suficientes no más de 0,76 metros (2,5 pies/s).

En general, la relación altura/diámetro de la zona 245 de reacción puede variar dentro del intervalo de 2:1 a 5:1. Evidentemente, el intervalo puede variar a relaciones mayores o menores y depende de la capacidad de producción deseada. El área de sección transversal de la zona 250 de reducción de velocidad está normalmente dentro del intervalo de 2 a 3 multiplicado por el área de sección transversal de la zona 245 de reacción.

La zona 250 de reducción de velocidad tiene un diámetro interior mayor que la zona 245 de reacción. Como su nombre indica, la zona 250 de reducción de velocidad ralentiza la velocidad del gas debido al área de sección transversal aumentada. Esta reducción de la velocidad del gas permite que las partículas arrastradas por el gas ascendente caigan de vuelta al lecho, permitiendo principalmente que solo el gas salga por encima del reactor 240 a través de la corriente 215 de gas reciclado.

La corriente 215 de reciclado se puede comprimir en el compresor/compresor 270 y luego pasar a través del intercambiador de calor 275, donde se elimina calor antes de devolverla al lecho. El intercambiador de calor 275 puede ser del tipo horizontal o vertical. Si se desea, se pueden emplear varios intercambiadores de calor para reducir la temperatura de la corriente de gas del ciclo en etapas. También es posible situar el compresor aguas abajo del intercambiador de calor o en un punto intermedio entre varios intercambiadores de calor. Después de enfriarla, la corriente 215 de reciclado se devuelve al reactor 240. La corriente de reciclado enfriada absorbe el calor de reacción generado por la reacción de polimerización.

Preferiblemente, la corriente 215 de reciclado se devuelve al reactor 240 y al lecho fluidizado a través de una placa 280 de distribución de gas. Preferiblemente, en la entrada al reactor está instalado un deflector 280 de gas para evitar que las partículas de polímero contenidas se depositen y aglomeren en una masa sólida y para evitar la acumulación de líquido en el fondo del reactor, así como para facilitar transiciones sencillas entre procesos que contienen líquido en la corriente de gas de ciclo y aquellos que no, y viceversa. En las patentes de EE. UU. n° 4,933,415 y 6,627,713 se describe un deflector ilustrativo adecuado para este fin.

Preferiblemente, en el lecho fluidizado dentro del reactor 240 se introduce un catalizador o sistema de catalizador a través de una o más boquillas 100 de inyección descritas, en comunicación de fluido con la corriente 230. El catalizador o sistema de catalizador se introduce preferiblemente como partículas preformadas en uno o más vehículos líquidos (es decir, una suspensión de catalizador). Los vehículos líquidos adecuados incluyen aceite mineral e hidrocarburos líquidos, que incluyen, pero no se limitan a propano, butano, isopentano, hexano, heptano y octano, o mezclas de los mismos. También se puede utilizar un gas que sea inerte para la suspensión de catalizador, tal como, por ejemplo, nitrógeno o argón, para transportar la suspensión de catalizador al interior del reactor 240. En una o más realizaciones,

el catalizador o sistema de catalizador puede consistir en un polvo seco. En una o más realizaciones, el catalizador o sistema de catalizador se puede disolver en el vehículo líquido e introducir en el reactor 240 en forma de una solución.

Bajo un conjunto dado de condiciones de operación, el lecho fluidizado se mantiene a una altura esencialmente constante retirando una parte del lecho como producto a la velocidad de formación del producto de polímero en partículas. Dado que la tasa de generación de calor está directamente relacionada con la velocidad de formación del producto, una medición del aumento de temperatura del fluido a través del reactor (la diferencia entre la temperatura del fluido de entrada y la temperatura del fluido de salida) es indicativa de la velocidad de formación de polímero en forma de partículas con una velocidad de fluido constante si no hay o si solo hay una cantidad insignificante de líquido vaporizable presente en el fluido de entrada.

En la descarga del producto de polímero en forma de partículas desde el reactor 240, es deseable y preferible separar el fluido del producto y devolver el fluido a la línea 215 de reciclado. En una o más realizaciones, esta separación se lleva a cabo cuando el fluido y el producto salen del reactor 240 y entran en los tanques 255 de descarga de producto (se muestra uno) a través de la válvula 257, que puede ser una válvula de bola diseñada para presentar una restricción mínima de flujo cuando se abre. Por encima y por debajo del tanque 255 de descarga de producto están situadas unas válvulas 259, 267 convencionales. La válvula 267 permite el paso del producto a los tanques 260 de compensación de producto (solo se muestra uno).

En al menos una realización, para descargar el polímero en forma de partículas desde el reactor 240, la válvula 257 se abre mientras las válvulas 259, 267 están en una posición cerrada. El producto y el fluido entran en el tanque 255 de descarga de producto. Después se cierra la válvula 257 y se deja que el producto se deposite en el tanque 255 de descarga de producto. Luego se abre la válvula 259, permitiendo que el fluido fluya desde el tanque 255 de descarga de producto al reactor 245. Después se cierra la válvula 259 y se abre la válvula 267, y el producto que se encuentra en el tanque 255 de descarga de producto fluye al interior del tanque 260 de compensación de producto. Luego se cierra la válvula 267. Después se descarga el producto desde el tanque 260 de compensación de producto a través de la válvula 264. El producto se puede purgar adicionalmente a través de la corriente de purga 263 para eliminar los hidrocarburos residuales y transportar a un sistema de granulación o al almacenamiento (no mostrado). La secuencia de tiempo particular de las válvulas 257, 259, 267, 264 se realiza mediante el uso de controladores programables convencionales, que son muy conocidos en la técnica.

Otro sistema de descarga de producto preferente que se puede emplear alternativamente es el descrito y reivindicado en la patente de EE. UU. nº 4,621,952. Dicho sistema emplea al menos un par (paralelo) de tanques que comprenden un tanque de sedimentación y un tanque de transferencia que están dispuestos en serie y que hacen que la fase gaseosa separada vuelva de la parte superior del tanque de sedimentación a un punto en el reactor cerca de la parte superior del lecho fluidizado.

El reactor de lecho fluidizado está equipado con un sistema de ventilación adecuado (no mostrado) para permitir la ventilación del lecho durante la puesta en marcha y la parada. El reactor no requiere el uso de agitación y/o raspado de pared. La línea 215 de reciclado y los elementos incluidos en la misma (compresor 270, intercambiador de calor 275) deben tener una superficie lisa y estar libres de obstrucciones innecesarias para no impedir el flujo de fluido reciclado o partículas arrastradas.

Para evitar el ensuciamiento del reactor y la aglomeración de polímero se pueden utilizar diversas técnicas. Algunas técnicas ilustrativas de este tipo son la introducción de material en forma de partículas finamente divididas para evitar la aglomeración, tal como se describe en las patentes de EE. UU. nº 4,994,534 y 5,200,477; la adición de productos químicos generadores de carga negativa para equilibrar voltajes positivos o la adición de productos químicos generadores de carga positiva para neutralizar potenciales de voltaje negativo tal como se describe en la patente de EE. UU. nº 4,803,251. También se pueden añadir sustancias antiestáticas, ya sea de forma continua o intermitente, para prevenir o neutralizar la generación de carga electrostática. También se puede utilizar la operación en modo de condensación tal como se describe en las patentes de EE. UU. nº 4,543,399 y 4,588,790 para ayudar en la eliminación de calor del reactor de polimerización en lecho fluidizado.

Las condiciones para las polimerizaciones varían dependiendo de los monómeros, los catalizadores, los sistemas de catalizador y la disponibilidad de equipos. Los expertos en la técnica conocen o pueden deducir fácilmente las condiciones específicas. Por ejemplo, las temperaturas están dentro del intervalo de -10 °C a 120 °C, a menudo de 15 °C a 110 °C. Las presiones están dentro del intervalo de 0,1 bar (0,01 MPa) a 100 bar (10 MPa), tal como de 5 bar (0,5 MPa) a 50 bar (5 MPa), por ejemplo. En la patente de EE. UU. nº 6,627,713 se pueden encontrar detalles adicionales de polimerización.

Sistema de catalizador

El sistema de catalizador puede incluir catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores a base de cromo, catalizadores de metaloceno y otros catalizadores de un solo sitio, incluyendo catalizadores que contienen elementos del Grupo 15, catalizadores bimetálicos y catalizadores mixtos. El sistema de catalizador también puede incluir catalizadores de $AlCl_3$, cobalto, hierro, paladio, cromo/óxido de cromo o "Phillips". Cualquier catalizador se puede utilizar individualmente o en combinación con los otros. En una o más realizaciones es preferible un catalizador "mixto".

La expresión "sistema de catalizador" incluye al menos un "componente catalizador" y al menos un "activador", alternativamente al menos un cocatalizador. El sistema de catalizador también puede incluir otros componentes, tales como soportes, y no está limitado al componente catalizador y/o al activador individualmente o en combinación. El sistema de catalizador puede incluir cualquier número de componentes catalizadores en cualquier combinación tal como se ha descrito, así como cualquier activador en cualquier combinación tal como se ha descrito.

La expresión "componente catalizador" incluye cualquier compuesto que, una vez activado adecuadamente, es capaz de catalizar la polimerización u oligomerización de olefinas. Preferiblemente, el componente catalizador incluye al menos un átomo del Grupo 3 al Grupo 12 y opcionalmente al menos un grupo lábil unido al mismo.

La expresión "grupo lábil" se refiere a uno o más restos químicos unidos al centro metálico del componente catalizador que se pueden extraer del componente catalizador mediante un activador, produciendo así las especies activas para la polimerización u oligomerización de olefinas. Más abajo se describen detalladamente activadores adecuados.

Tal como se utiliza en la presente memoria, en referencia a los "Grupos" de elementos de la tabla periódica se emplea el "nuevo" esquema de numeración para los grupos de la tabla periódica como en el CRC Handbook of Chemistry and Physics (David R. Lide, ed., CRC Press 81 edición 2000).

El término "sustituido" significa que el grupo que antecede a ese término posee al menos un resto en lugar de uno o más hidrógenos en cualquier posición, estando seleccionados los restos entre grupos tales como radicales halógenos (por ejemplo, Cl, F, Br), grupos hidroxilo, grupos carbonilo, grupos carboxilo, grupos amina, grupos fosfina, grupos alcoxi, grupos fenilo, grupos naftilo, grupos C1 a C10 alquilo, grupos C2 a C10 alqueno y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de alquilo y arilo sustituidos incluyen, pero no se limitan a radicales acilo, radicales alquilamino, radicales alcoxi, radicales arilo, radicales alquilo, radicales dialquilamino, radicales alcoxycarbonilo, radicales ariloxycarbonilo, radicales carbomilo, radicales alquil- y dialquilcarbomilo, radicales acilo, radicales acilamino, radicales arilamino y combinaciones de los mismos.

Catalizadores de cromo

Los catalizadores de cromo adecuados pueden incluir cromatos disustituidos, tales como $\text{CrO}_2(\text{OR})_2$; donde R es trifenilsilano o un alquilo polialcíclico terciario. El sistema de catalizador de cromo puede incluir además CrO_3 , cromoceno, cromato de sililo, cloruro de cromilo (CrO_2Cl_2), cromo-2-etil-hexanoato, acetilacetato de cromo ($\text{Cr}(\text{AcAc})_3$) y similares.

Metalocenos

Los metalocenos se describen en general por completo, por ejemplo, en 1 & 2 Metallocene-Based Polyolefins (John Scheirs & W. Kaminsky, eds., John Wiley & Sons, Ltd. 2000); G. G. Hlatky en 181 Coordination Chem. Rev. 243-296 (1999) y, en particular, para su uso en la síntesis de polietileno en 1 Metallocene-Based Polyolefins 261-377 (2000). Los compuestos catalizadores de metaloceno tal como se describen en la presente memoria incluyen compuestos "medio sándwich" y "sándwich completo" que tienen uno o más ligandos de Cp (ciclopentadienilo y ligandos de isolobal a ciclopentadienilo) unidos al menos a un átomo de metal del Grupo 3 al Grupo 12, y uno o más grupos lábiles unidos al menos a un átomo de metal. En lo sucesivo, estos compuestos se designarán como "metalocenos" o "componentes catalizadores de metaloceno". El componente catalizador de metaloceno está soportado sobre un material de soporte en una realización, y puede estar soportado con o sin otro componente catalizador.

Los ligandos de Cp son uno o más anillos o sistema(s) de anillo, incluyendo al menos una parte de los mismos sistemas unidos por enlaces π , tales como ligandos de cicloalcaadienilo y análogos heterocíclicos. Por regla general, el o los anillos o sistema(s) de anillo comprenden átomos seleccionados entre el grupo que consiste en átomos de los Grupos de 13 a 16, o los átomos que forman los ligandos de Cp se seleccionan entre el grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, germanio, boro y aluminio y combinaciones de los mismos, en donde el carbono constituye al menos un 50% de los miembros del anillo. O el o los ligandos de Cp se seleccionan entre el grupo que consiste en ligandos de ciclopentadienilo sustituidos y no sustituidos y ligandos de isolobal a ciclopentadienilo, cuyos ejemplos no limitativos incluyen ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo y otras estructuras. Otros ejemplos no limitativos de dichos ligandos incluyen ciclopentadienilo, ciclopentafenantrenilo, indenilo, bencindenilo, fluorenilo, octahidrofluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenilo, 3,4-benzofluorenilo, 9-fenilfluorenilo, 8-H-cyclopent[a]acenaftilenilo, 7H-dibenzofluorenilo, indeno[1,2-9]antreno, tiofenoindenilo, tiofenofluorenilo, versiones hidrogenadas de los mismos (por ejemplo, 4,5,6,7-tetrahidroindenilo, o "H4Ind"), versiones sustituidas de los mismos y versiones heterocíclicas de los mismos.

Catalizador que contiene elementos del Grupo 15

El "catalizador que contiene elementos del Grupo 15" puede incluir complejos metálicos del Grupo 3 al Grupo 12, en los que el metal es de 2 a 8 coordinado, y el resto o los restos coordinadores incluyen al menos dos átomos del Grupo 15 y hasta cuatro átomos del Grupo 15. En una realización, el componente catalizador que contiene elementos del Grupo 15 es un complejo de un metal del Grupo 4 y de uno a cuatro ligandos de tal modo que el metal del Grupo 4 es al menos 2 coordinado, y el resto o los restos coordinadores incluyen al menos dos nitrógenos. Los compuestos representativos que contienen elementos del Grupo 15 se describen, por ejemplo, en los documentos WO 99/01460;

EP A1 0 893 454; US 5,318,935; US 5,889,128 US 6,333,389 B2 y US 6,271,325 B1. En una realización, el catalizador que contiene elementos del Grupo 15 incluye complejos de imino-fenol del Grupo 4, complejos de bis(amida) del Grupo 4, y complejos de piridil-amida del Grupo 4 que son activos para la polimerización de olefina en cualquier medida.

Activador

- 5 El término "activador" incluye cualquier compuesto o combinación de compuestos, con o sin soporte, que pueda activar un compuesto catalizador de un solo sitio (por ejemplo, metalocenos, catalizadores que contienen elementos del Grupo 15), por ejemplo creando una especie catiónica a partir del componente catalizador. Por regla general, esto implica la extracción de al menos un grupo lábil (grupo X en las fórmulas/estructuras anteriores) del centro metálico del componente catalizador. Por lo tanto, los componentes catalizadores de las realizaciones descritas se activan para la
- 10 polimerización de olefinas utilizando estos activadores. Las realizaciones de estos activadores incluyen ácidos de Lewis tales como poli(óxidos de hidrocarbiloaluminio) cíclicos u oligoméricos y los denominados activadores no coordinadores ("NCA") (alternativamente, "activadores ionizantes" o "activadores estequiométricos"), o cualquier otro compuesto que pueda convertir un componente catalizador de metaloceno neutro en un catión de metaloceno activo con respecto a la polimerización de olefina.
- 15 Para activar los metalocenos descritos se pueden utilizar ácidos de Lewis. Los ácidos de Lewis ilustrativos incluyen, pero no se limitan a alumoxano (por ejemplo, "MAO"), alumoxano modificado (por ejemplo, "TIBAO") y compuestos de alquilaluminio. También se pueden utilizar activadores ionizantes (neutros o iónicos) tales como tri(n-butil)amonio tetrakis(pentafluorofenil)boro. Además se puede utilizar un precursor metaloide de trisperfluorofenil boro. Cualquiera de esos activadores/precusores se puede usar individualmente o en combinación con los otros.
- 20 El MAO y otros activadores a base de aluminio son conocidos en la técnica. Los activadores ionizantes son conocidos en la técnica y han sido descritos, por ejemplo, por Eugene You-Xiang Chen y Tobin J. Marks, Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure-Activity Relationships 100(4) Chemical Reviews 1391-1434 (2000). Los activadores pueden estar asociados o unidos a un soporte, ya sea en asociación con el componente catalizador (por ejemplo, metaloceno) o separados del componente catalizador, tal
- 25 como ha sido descrito por Gregory G. Hlatky, Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization 100(4) Chemical Reviews 1347-1374 (2000).

Catalizador de Ziegler-Natta

- Algunos compuestos catalizadores de Ziegler-Natta ilustrativos están descritos en Ziegler Catalysts 363-386 (G. Fink, R. Mulhaupt y H.H. Brintzinger, eds., Editorial Springer 1995); o en los documentos EP 103 120; EP 102 503; EP 0
- 30 231 102; EP 0 703 246; RE 33,683; US 4,302,565; US 5,518,973; US 5,525,678; US 5,288,933; US 5,290,745; US 5,093,415 y US 6,562,905. Los ejemplos de estos catalizadores incluyen aquellos que comprenden óxidos, alcóxidos y haluros de metales de transición de los Grupos 4, 5 o 6, u óxidos, alcóxidos y compuestos de haluro de titanio, circonio o vanadio; opcionalmente en combinación con un compuesto de magnesio, donadores de electrones internos y/o externos (alcoholes, éteres, siloxanos, etc.), aluminio o boro alquilo y haluros de alquilo, y soportes de óxido inorgánico.
- 35

- Los catalizadores de metales de transición de tipo convencional son aquellos catalizadores de Ziegler-Natta tradicionales que son bien conocidos en la técnica. En las patentes de EE. UU. n° 4,115,639, 4,077,904, 4,482,687, 4,564,605, 4,721,763, 4,879,359 y 4,960,741 se analizan ejemplos de catalizadores de metales de transición de tipo convencional. Los compuestos catalizadores de metales de transición de tipo convencional que pueden ser utilizados
- 40 incluyen compuestos de metales de transición de los Grupos 3 a 17, o los Grupos 4 a 12, o los Grupos 4 a 6 de la tabla periódica de los elementos.

- Estos catalizadores de metales de transición de tipo convencional pueden estar representados por la fórmula: MR_x , donde M es un metal de los Grupos 3 a 17, o un metal de los Grupos 4 a 6, o un metal del Grupo 4, o titanio; R es un halógeno o un grupo hidrocarbiloxi; y x es la valencia del metal M. Los ejemplos de R incluyen alcoxi, fenoxi, bromuro,
- 45 cloruro y fluoruro. Los ejemplos de catalizadores de metales de transición de tipo convencional en los que M es titanio incluyen $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)_3C13$, $Ti(OC_4H_9)_3Cl$, $Ti(OC_3H_7)_2C12$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$, $TiCl_3$, $1/3AlCl_3$ y $Ti(OCi_2H_25)C13$.

- Por ejemplo, en las patentes de EE. UU. n° 4,302,565 y 4,302,566 se describen compuestos catalizadores de metales de transición de tipo convencional basados en complejos donadores de electrones de magnesio/titanio. También se
- 50 contemplan catalizadores derivados de $Mg/Ti/Cl/THF$, que son bien conocidos por los expertos en la técnica. Un ejemplo del método general de preparación de dicho catalizador incluye lo siguiente: disolver $TiCl_4$ en THF, reducir el compuesto a $TiCl_3$ utilizando Mg, agregar $MgCl_2$ y retirar el disolvente.

- Algunos compuestos cocatalizadores de tipo convencional para los compuestos catalizadores de metales de transición de tipo convencional arriba mencionados se pueden representar mediante la fórmula $M_3M_4vX_2cR_3b-c$, en la que M_3 es un metal de los Grupos 1 a 3 y 12 a 13 de la tabla periódica de elementos; M_4 es un metal del Grupo 1 de la tabla periódica de elementos; v es un número de 0 a 1; cada X_2 es cualquier halógeno; c es un número de 0 a 3; cada R_3 es un radical hidrocarburo monovalente o hidrógeno; b es un número de 1 a 4; y en donde b menos c es al menos 1. Otros compuestos cocatalizadores organometálicos de tipo convencional para los catalizadores de metales de
- 55

5 transición de tipo convencional arriba mencionados tienen la fórmula M_3R_3k , donde M3 es un metal de los Grupos IA, IIA, IIB o IIIA, tal como litio, sodio, berilio, bario, boro, aluminio, zinc, cadmio y galio; k es igual a 1, 2 o 3 dependiendo de la valencia de M3, cuya valencia normalmente depende a su vez del Grupo particular al que pertenece M3; y cada R3 puede ser cualquier radical monovalente que incluya radicales hidrocarburo y radicales hidrocarburo que contengan un elemento de los Grupos 13 a 16 como fluoruro, aluminio u oxígeno o una combinación de los mismos.

Sistema de catalizador mixto

10 El catalizador mixto puede ser una composición de catalizador bimetálico o una composición de multicatalizador. Tal como se utilizan en la presente memoria, las expresiones "composición de catalizador bimetálico" y "catalizador bimetálico" incluyen cualquier composición, mezcla o sistema que incluya dos o más componentes catalizadores diferentes, cada uno con un grupo metálico diferente. Las expresiones "composición de multicatalizador" y "multicatalizador" incluyen cualquier composición, mezcla o sistema que incluya dos o más componentes catalizadores diferentes independientemente de los metales. Por lo tanto, las expresiones "composición de catalizador bimetálico", "catalizador bimetálico", "composición de multicatalizador" y "multicatalizador" se denominarán colectivamente en la presente memoria como "catalizador mixto", a menos que se indique específicamente otra cosa. En una realización preferente, el catalizador mixto incluye al menos un componente catalizador de metaloceno y al menos un componente no metaloceno.

20 Se han descrito determinadas realizaciones y características utilizando un conjunto de límites superiores numéricos y un conjunto de límites inferiores numéricos. Se ha de entender que se contemplan intervalos desde cualquier límite inferior hasta cualquier límite superior a menos que se indique otra cosa. En una o más de las reivindicaciones mostradas más abajo aparecen ciertos límites inferiores, límites superiores e intervalos. Todos los valores numéricos son "alrededor de" o "aproximadamente" el valor indicado, y tienen en cuenta el error experimental y las variaciones que esperaría una persona que tenga una experiencia común en la técnica.

25 Más arriba se han definido diversos términos. En la medida en que un término utilizado en una reivindicación no está definido más arriba, se le debe dar la definición más amplia que las personas en la técnica pertinente hayan dado a ese término como se refleja en al menos una publicación impresa o patente emitida.

Si bien lo anterior está dirigido a realizaciones de la presente invención, se pueden concebir otras realizaciones adicionales de la invención sin apartarse del alcance básico de la misma, y dicho alcance está determinado por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una boquilla útil para la inyección de un catalizador líquido, una suspensión de catalizador o mezclas de los mismos en un reactor de polimerización de olefinas, que comprende:
 - 5 un primer conducto que comprende un cuerpo, una sección cónica y una sección de punta que incluye una punta de inyección;
 - un segundo conducto que tiene una superficie interior y una superficie exterior, comprendiendo el segundo conducto múltiples orificios espaciados en dirección radial y axial alrededor del mismo, y estando dispuesto el primer conducto alrededor del segundo conducto de tal modo que definen un primer espacio anular entre los mismos; y
 - 10 un elemento de soporte dispuesto al menos parcialmente alrededor de una superficie exterior del primer conducto de tal modo que definen un segundo espacio anular entre los mismos, teniendo el elemento de soporte una superficie exterior convergente en un primer extremo del mismo, extendiéndose dicha punta de inyección de dicho primer conducto de 1,27 a 5,08 cm (de 0,5 a 2 pulgadas) desde dicho primer extremo de dicho elemento de soporte, y teniendo dicha sección de punta un espesor anular entre 0,25 y 1,57 mm (entre 0,01 y 0,062 pulgadas).
2. La boquilla de la reivindicación 1, en la que una superficie exterior de la punta de inyección del primer conducto converge.
3. La boquilla de la reivindicación 1 o 2, en la que una superficie interior de la boquilla de inyección es constante.
4. La boquilla de la reivindicación 3, en la que la superficie interior de la punta de inyección define un recorrido de flujo a través de la misma.
5. La boquilla de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que una superficie interior de la sección cónica del primer conducto converge hacia la punta de inyección.
6. La boquilla de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que una superficie interior del cuerpo del primer conducto es constante.
7. La boquilla de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el segundo conducto tiene un primer extremo, abierto, y un segundo extremo, cerrado.
8. La boquilla de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el segundo conducto comprende una primera línea de orificios espaciados en dirección axial que está dispuesta de forma helicoidal alrededor del segundo conducto.
9. La boquilla de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el segundo conducto comprende una primera línea de orificios espaciados en dirección axial y una segunda línea de orificios espaciados en dirección axial, estando dispuesta cada línea de forma helicoidal alrededor del segundo conducto de tal modo que los orificios axiales correspondientes de la primera y la segunda líneas están espaciados en dirección radial.
10. La boquilla de la reivindicación 7, en la que el extremo cerrado del segundo conducto se extiende más allá de la superficie exterior convergente del elemento de soporte.
11. La boquilla de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que adicionalmente comprende uno o más distanciadores radiales dispuestos dentro del segundo espacio anular.
12. La boquilla de la reivindicación 11, en la que el o los distanciadores radiales comprenden tres o más distanciadores espaciados de modo uniforme y dispuestos alrededor de una superficie interior del elemento de soporte.
13. Un método para inyección de catalizador en un reactor de polimerización en fase gaseosa, que consiste en:
 - 40 dotar al reactor de una o más boquillas, comprendiendo al menos una boquilla:
 - un primer conducto que comprende un cuerpo, una sección cónica y una sección de punta que incluye una punta de inyección;
 - un segundo conducto que tiene una superficie interior y una superficie exterior, comprendiendo el segundo conducto múltiples orificios espaciados en dirección radial y axial alrededor del mismo, y estando dispuesto el primer conducto alrededor del segundo conducto de tal modo que definen un primer espacio anular entre los mismos; y
 - 45 un elemento de soporte dispuesto al menos parcialmente alrededor de una superficie exterior del primer conducto de tal modo que definen un segundo espacio anular entre los mismos, teniendo el elemento de soporte una superficie exterior convergente en un primer extremo del mismo, extendiéndose dicha punta de inyección de dicho primer conducto de 1,27 a 5,08 cm (de 0,5 a 2 pulgadas) desde dicho primer extremo de dicho elemento de soporte, y teniendo dicha sección un espesor anular entre 0,25 y 1,57 mm (entre 0,01 y 0,062 pulgadas);
 - conducir una suspensión de catalizador a través del primer espacio anular y al interior del reactor;

conducir uno o más monómeros a través del segundo espacio anular y al interior del reactor; y

conducir uno o más gases inertes a través del espacio anular del segundo conducto al interior del primer espacio anular y al interior del reactor.

- 5 14. El método de la reivindicación 13, en el que la suspensión de catalizador comprende una o más partículas de catalizador y uno o más líquidos.
15. El método de la reivindicación 13 o 14, en el que la suspensión de catalizador comprende uno o más componentes de catalizador seleccionados entre el grupo consistente en catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores a base de cromo, catalizadores de metalloceno, catalizadores que contienen elementos del Grupo 15, catalizadores bimetálicos y catalizadores mixtos.
- 10 16. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, en el que la suspensión de catalizador comprende uno o más catalizadores que contienen elementos del Grupo 15.
17. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, en el que la suspensión de catalizador comprende uno o más componentes de catalizador seleccionados entre el grupo consistente en complejos de imino-fenol del Grupo 4, complejos de bis(amida) del Grupo 4, y complejos de piridil-amida del Grupo 4.
- 15 18. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, en el que el caudal del o de los monómeros a través del segundo espacio anular es de aproximadamente 455 kg/h a 2.273 kg/h.
19. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 18, en el que el caudal de la suspensión de catalizador a través del primer espacio anular es de aproximadamente 1,4 kg/h a aproximadamente 14 kg/h.
- 20 20. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 19, que adicionalmente comprende mezclar el o los gases inertes y la suspensión de catalizador dentro del primer espacio anular.
21. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 20, que adicionalmente comprende conducir la mezcla del o de los gases inertes y la suspensión de catalizador a través de la punta de inyección del primer conducto al interior del reactor.
- 25 22. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 21, que adicionalmente comprende atomizar la mezcla del o de los gases inertes y la suspensión de catalizador en el reactor con flujo del o de los monómeros a través del segundo espacio anular.

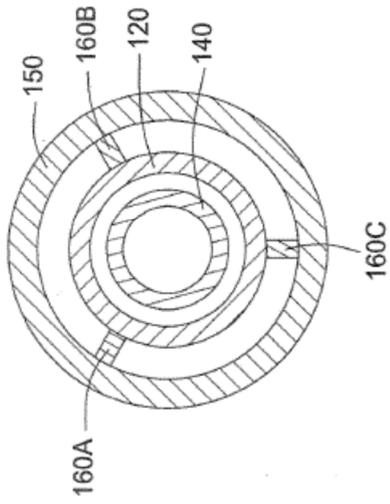


FIG. 2

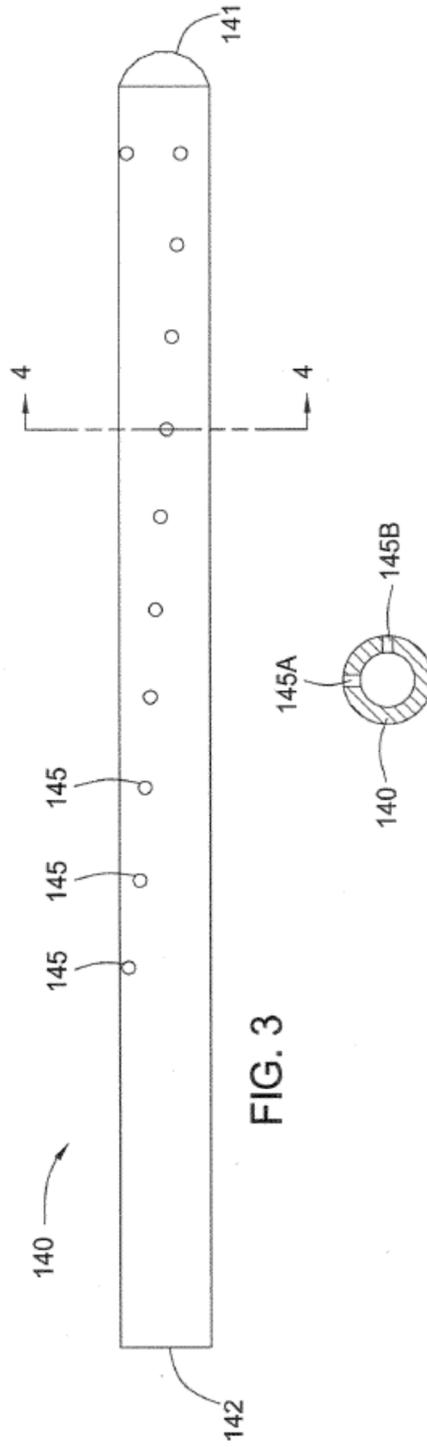


FIG. 3

FIG. 4

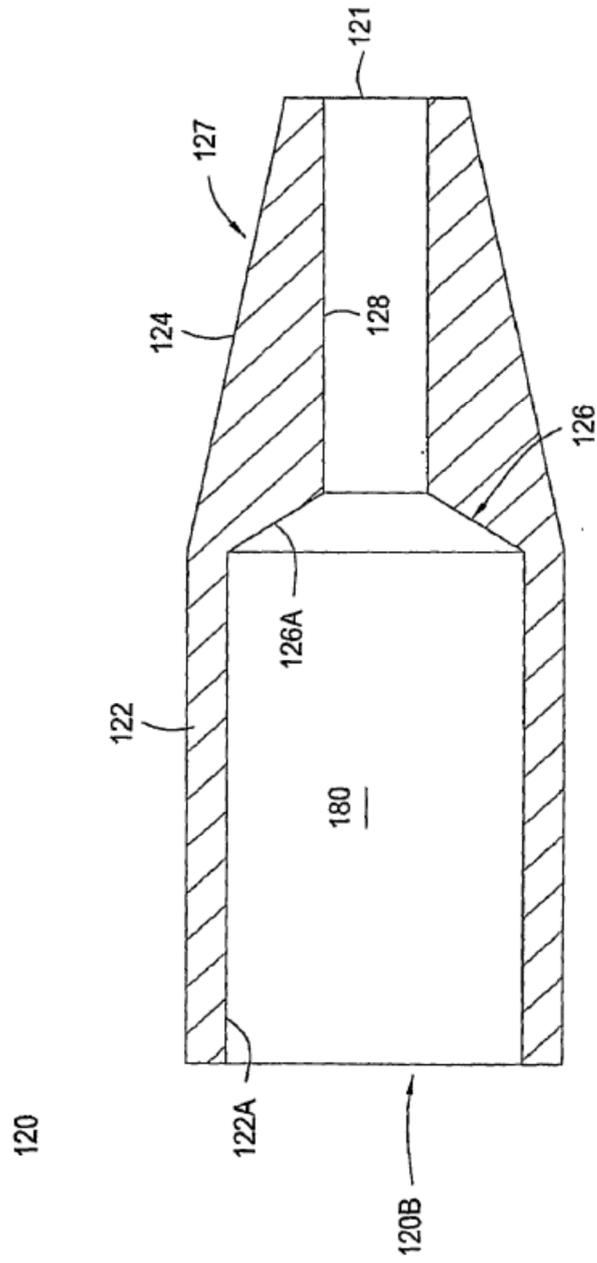


FIG. 5

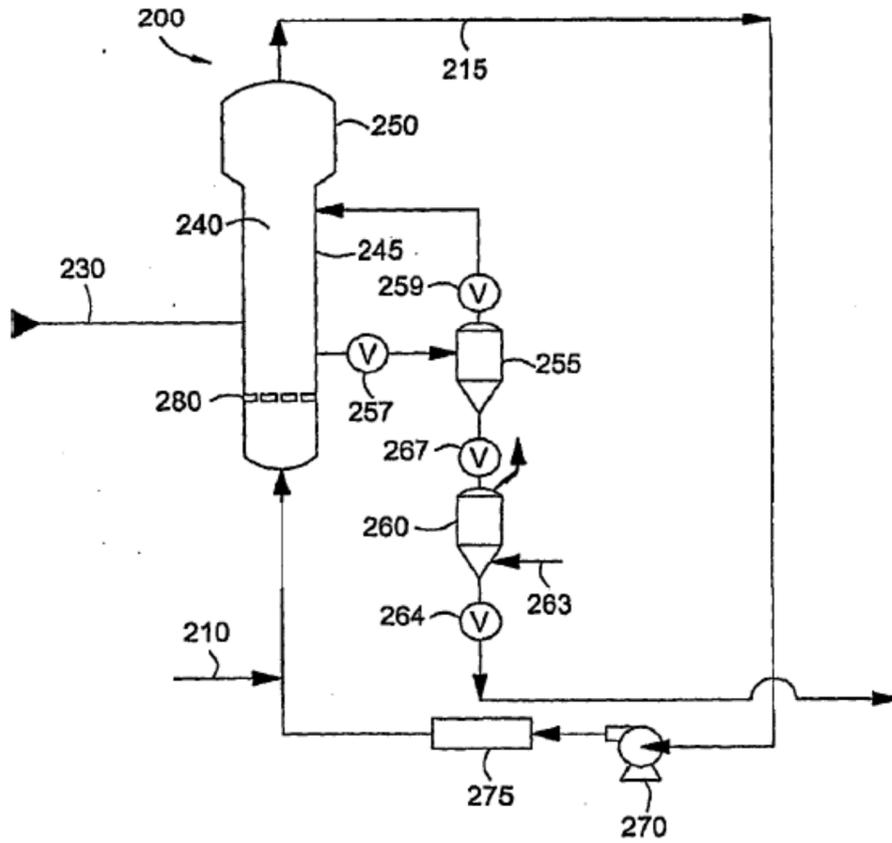


FIG. 6