

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 991 704**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08J 11/02 (2006.01)

C08F 210/14 (2006.01)

C07C 7/20 (2006.01)

C08F 4/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2016** **PCT/US2016/066735**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.06.2017** **WO17106392**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2016** **E 16831661 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2024** **EP 3390469**

54 Título: **Método para la reducción de isómeros durante la polimerización y sistema para lograr el mismo**

30 Prioridad:

16.12.2015 US 201562268074 P

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

04.12.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

FERRARI, DANIELA;
EWART, SEAN y
GAMBREL, TIMOTHY

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 991 704 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

Método para la reducción de isómeros durante la polimerización y sistema para lograr el mismo

5 **Antecedentes**

El documento EP 0193263 A1 se refiere a un proceso para la polimerización de alfa-olefinas y especialmente a una reducción de la isomerización en un proceso en solución para la polimerización de etileno y alfa-olefinas superiores. El documento WO 2016/191076 A1 se refiere a un proceso para formar un interpolímero de etileno/alfa-olefina. El documento US 2008/281037 A1 se refiere a composiciones que comprenden al menos un interpolímero de etileno/alfa-olefina, a métodos para fabricar las composiciones y a métodos para usar las composiciones en aplicaciones, tales como adhesivos termofusibles, adhesivos sensibles a la presión y composiciones de marcado termoplásticas. El documento US 2011/207903 A1 se refiere a un proceso que polimeriza un monómero de olefina, y a un precatalizador y un catalizador útiles en dicho proceso. El documento WO 2014/138854 A1 se refiere a un proceso de polimerización en solución en el que se reduce la energía consumida. El documento US 2014/178614 A1 se refiere a películas monocapa y multicapa y a artículos fabricados a partir de las mismas.

Esta descripción se refiere a un método para la reducción de la isomerización de α -olefinas durante la polimerización y a un sistema para lograr el mismo. En particular, esta descripción se refiere a un método para la reducción de la isomerización durante la producción de poliolefinas.

Las alfaolefinas (tales como, por ejemplo, 1-octeno, 1-hexeno y 1-buteno) se copolimerizan con etileno para fabricar un copolímero de polietileno. La figura 1 es una representación de un procedimiento 10 ilustrativo, que se usa actualmente para producir un copolímero de polietileno que contiene etileno y octeno. El proceso 10 utiliza un reactor 12 en el que se añaden reactivos tales como hidrógeno, etileno, octeno, catalizador y disolvente. Durante la reacción, una parte del octeno añadida al reactor se polimeriza con el etileno para formar el copolímero, que luego se descarga junto con cualquier monómero y comonómero que no haya reaccionado en una corriente de productos a un intercambiador 14 de calor y un desvolatilizador 16. Solo el isómero de 1-octeno (en lugar de otras formas isómeras) participa en la reacción de polimerización.

Un intercambiador 14 de calor (HE) dispuesto aguas abajo del reactor aumenta la temperatura de la corriente de productos antes de entrar en el desvolatilizador 16. Sin embargo, durante la etapa de calentamiento, la isomerización del octeno da como resultado la formación de isómeros de 2-octeno, 3-octeno y 4-octeno que son inertes al proceso de polimerización. Se añade agua a la corriente de productos aguas arriba del intercambiador 14 de calor y se añade un antioxidante a la corriente de productos aguas abajo del intercambiador 14 de calor. Un desvolatilizador 16 dispuesto aguas abajo del intercambiador 14 de calor elimina cualquier etileno, disolvente u octeno que no haya reaccionado y lo recicla al reactor 12 para someterlo a una polimerización adicional. La isomerización del octeno en isómeros de 2-octeno, 3-octeno y 4-octeno no es deseable porque reduce el rendimiento del copolímero.

Por lo tanto, es deseable retener el octeno en su forma isomérica de 1-octeno durante la producción del copolímero de polietileno.

Resumen

En un primer aspecto, la invención es un método para reducir la isomerización durante la copolimerización de etileno con una α -olefina que comprende añadir a un reactor una mezcla de reacción que comprende hidrógeno, etileno, una α -olefina, un disolvente y un catalizador; donde el catalizador no incluye un agente de transporte de cadenas que comprenda dialquilzinc; donde el reactor funciona a una temperatura de 160 a 210 °C; calentar el reactor a una primera temperatura para hacer reaccionar el etileno con la α -olefina para formar un copolímero; descargar del reactor una primera corriente de productos a un intercambiador de calor; donde la corriente de productos comprende el copolímero; añadir a la corriente de productos antes del intercambiador de calor un primer aditivo que sea operativo para reducir la isomerización de la α -olefina; y descargar desde el intercambiador de calor una segunda corriente de productos; donde el intercambiador de calor funciona a una temperatura superior a la del reactor; en el que el primer aditivo se selecciona del grupo que consiste en especies aromáticas que tienen una o más funcionalidades hidroxílicas, aminas, fluoropolímeros, fosfatos, ácidos grasos, sales de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos o una combinación de los mismos; y en el que las aminas incluyen aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias, aminas cíclicas, aminas impedidas o una combinación de las mismas; y donde la temperatura de la segunda corriente de productos es mayor que la temperatura de la primera corriente de productos.

En un aspecto adicional, se proporciona el método de la reivindicación 12.

En el presente documento también se describe un método para reducir la isomerización durante la copolimerización de etileno con 1-octeno, que comprende añadir a un reactor una mezcla de reacción que comprende hidrógeno, etileno, una α -olefina, un disolvente, un primer aditivo y un catalizador; donde el catalizador no incluye un agente de transporte de cadenas que comprenda dialquilzinc; y donde el primer aditivo sea efectivo para reducir la isomerización de la α -olefina; calentar el reactor a una primera temperatura para hacer reaccionar el etileno con la α -olefina para formar un

copolímero; descargar del reactor una primera corriente de productos a un intercambiador de calor; donde la corriente de productos comprende el copolímero; y descargar del intercambiador de calor una segunda corriente de productos.

En el presente documento también se describe un sistema que comprende un reactor, que está operativo para hacer reaccionar una mezcla de reacción que comprende hidrógeno, etileno, un disolvente, una α -olefina y un catalizador para formar un copolímero de polietileno; donde el catalizador no incluye un agente de transporte de cadenas que comprenda dialquilzinc; y un intercambiador de calor que funciona para recibir una corriente de productos que contiene el copolímero de polietileno del reactor, además de recibir un aditivo que funciona para reducir la isomerización de la α -olefina.

En el presente documento también se describe un sistema que comprende un reactor, que está operativo para hacer reaccionar una mezcla de reacción que comprende hidrógeno, etileno, un disolvente, una α -olefina, un aditivo y un catalizador para formar un copolímero de polietileno; donde el catalizador no incluye un agente de transporte de cadenas que comprenda dialquilzinc; y donde el aditivo sea efectivo para reducir la isomerización de la α -olefina; y un intercambiador de calor que está operativo para recibir una corriente de productos que contiene el copolímero de polietileno del reactor.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 es una representación de un procedimiento ilustrativo de la técnica anterior que se usa para producir un copolímero de polietileno que contiene etileno y octeno; y

la figura 2 es una representación de un procedimiento ilustrativo que reduce la isomerización del 1-octeno durante la producción del copolímero de polietileno que contiene etileno y octeno.

Descripción detallada

En el presente documento se describe un método para reducir la cantidad de isomerización de α -olefinas que se produce durante la polimerización con etileno para producir un copolímero de etileno. Más específicamente, en el presente documento se describe un método para reducir la cantidad de octeno que se convierte en 2-octeno, 3-octeno y 4-octeno, que se obtiene durante la producción de un copolímero de polietileno. El método comprende añadir un aditivo aguas arriba del reactor y/o aguas arriba del intercambiador de calor, que reduce la isomerización e hidrogenación del octeno. El aditivo se añade aguas arriba del intercambiador de calor y aguas abajo del reactor para reducir la isomerización de la α -olefina durante la fabricación del copolímero de etileno.

La figura 2 es una representación de una realización ilustrativa de un proceso 100 para reducir la cantidad de isómeros de α -olefina no deseados. El sistema 100 comprende un reactor 102 que está operativo para recibir reactivos que producen un copolímero de polietileno. Los reactivos son hidrógeno, etileno, una α -olefina, un catalizador y un disolvente. El catalizador es un catalizador molecular que no incluye un agente de transporte de cadenas que comprenda zinc. El catalizador es un catalizador molecular que no incluye un agente de transporte de cadenas que comprenda dialquilzinc.

También se añade al reactor 102 un primer aditivo que es operativo para minimizar la isomerización de la α -olefina. El sistema 100 comprende además un intercambiador 104 de calor (HE) y un desvolatilizador 106, ambos situados aguas abajo del reactor 102 y en comunicación fluida con el reactor 102. El intercambiador 104 de calor funciona a una temperatura más alta que el reactor 102. El desvolatilizador 106 se encuentra aguas abajo del intercambiador 104 de calor y está en comunicación fluida con él. El intercambiador 104 de calor recibe una primera corriente de productos que comprende un copolímero de etileno y α -olefina junto con reactivos sin reaccionar y otros subproductos del reactor 102.

El agua y un segundo aditivo se añaden aguas abajo del reactor 102 y aguas arriba del intercambiador 104 de calor. El segundo aditivo es operativo para reducir la isomerización de la α -olefina durante el calentamiento en el intercambiador 104 de calor. El desvolatilizador 106 recibe una segunda corriente de productos del intercambiador de calor. La expresión "segunda corriente de productos" se usa para distinguir la "primera corriente de productos" de la "segunda corriente de productos" y no pretende indicar que el desvolatilizador 106 reciba dos corrientes de producto del intercambiador 104 de calor. Como se ha indicado anteriormente, la temperatura de la corriente de productos que sale del intercambiador 104 de calor es mayor que la temperatura de la corriente de productos que entra en el intercambiador 104 de calor.

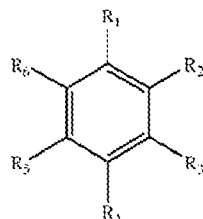
En una realización, el primer aditivo puede ser igual que el segundo aditivo o diferente de él. Tanto el primer aditivo como el segundo aditivo reducen la isomerización de la α -olefina durante el proceso de polimerización.

En una realización, se puede añadir un tercer aditivo aguas abajo del intercambiador 104 de calor. El tercer aditivo puede ser igual o diferente del primer aditivo y el segundo aditivo. En una realización, el primer aditivo, el segundo aditivo y el tercer aditivo son el mismo aditivo y funcionan para reducir la isomerización de la α -olefina durante el proceso de polimerización.

Las α -olefinas que se isomerizan en ausencia del aditivo son 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno o una combinación de los mismos. En una realización, una α -olefina preferida es 1-octeno.

Es deseable que los aditivos que se añaden al reactor 102 y al intercambiador 104 de calor comprendan fracciones que reduzcan la isomerización de las α -olefinas durante el proceso de polimerización. Ejemplos de tales fracciones son hidroxilos, aminas, ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos, fosfatos, flúor o una combinación de los mismos. Los aditivos preferidos que pueden añadirse al reactor y/o a la corriente de productos antes o después del intercambiador de calor son especies aromáticas que tienen una o más funcionalidades hidroxílicas, aminas (por ejemplo, aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias, aminas cíclicas y aminas impedidas), fluoropolímeros, ácidos grasos (por ejemplo, ácidos esteáricos), sales de ácidos grasos (por ejemplo, estearatos), ésteres de ácidos grasos o una combinación de los mismos. Es deseable que los aditivos eviten la desactivación del catalizador y la participación en la polimerización del etileno con las α -olefinas y, por lo tanto, pasen a formar parte del copolímero.

Como aditivo se pueden usar especies aromáticas que tienen una o más funcionalidades de hidroxilo. Se pueden usar especies aromáticas que tienen la siguiente estructura mostrada en la fórmula (1):



(1)

donde uno o más de R_1 a R_6 es un grupo hidroxilo, con el resto de R_1 a R_6 que son independientemente un hidrógeno, un grupo alquilo $C_1 - C_{15}$ sustituido o no sustituido, un grupo cicloalquilo $C_1 - C_{15}$ sustituido o no sustituido, un grupo éster $C_1 - C_{15}$ sustituido o no sustituido, o un grupo halógeno.

Los ejemplos de las especies aromáticas de fórmula (1) que pueden usarse como aditivo son fenol, dihidroxibenceno (por ejemplo, catecol, resorcinol e hidroquinona), trihidroxibenceno (por ejemplo, hidroxiquinol, floroglucinol y pirogalol), tetrahidroxibenceno (por ejemplo, benzenotetrol), alquilfenol (por ejemplo, cresoles, xilenoles, propilfenol, butilfenol, amilfenol, heptilfenol, octilfenol, nonilfenol, dodecilfenol y "alquilfenoles de cadena larga" relacionados (LCAP)), o una combinación de los mismos.

Los compuestos dihidroaromáticos de tipo bisfenol también se pueden usar como aditivo y pueden incluir algunos de los siguientes: 4,4'-dihidroxibifenilo, 1,6-dihidroxi-naftaleno, 2,6-dihidroxi-naftaleno, bis(4-hidroxifenil)metano, bis(4-hidroxifenil)difenilmetano, 1,2-bis(4-hidroxifenil)etano, 2-(4-hidroxifenil)-2-(3-hidroxifenil)propano, bis(4-hidroxifenil)fenilmetano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 1,1-bis(hidroxifenil)ciclopentano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)isobuteno, 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclododecano, trans-2,3-bis(4-hidroxifenil)-2-buteno, 2,2-bis(4-hidroxifenil)adamantina, (alfa, alfa'-bis(4-hidroxifenil)tolueno, bis(4-hidroxifenil)acetoniitrilo, 2,2-bis(3-metil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3-etil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3-n-propil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3-isopropil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3-sec-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3-t-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3-ciclohexil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3-alil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3-metoxi-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)hexafluoropropano, 1,1-dicloro-2,2-bis(4-hidroxifenil)etileno, 1,1-dibromo-2,2-bis(4-hidroxifenil)etileno, 1,1-dicloro-2,2-bis(5-fenoxi-4-hidroxifenil)etileno, 4,4'-dihidroxibenzofenona o una combinación que comprende al menos uno de los compuestos dihidroaromáticos anteriores.

Los fenoles ilustrativos son Irganox 1010, disponible en el mercado en BASF e Irganox 1076, disponible en el mercado en Ciba.

En las aminas primarias uno de los tres átomos de hidrógeno en el amoníaco se reemplaza por un alquilo o aromático. Ejemplos de aminas primarias incluyen metilamina, etanolamina, octilamina, anilina o una combinación de las mismas.

Las aminas secundarias tienen dos sustituyentes orgánicos (alquilo, arilo o ambos) unidos al átomo de nitrógeno del amoníaco junto con un hidrógeno (o ningún hidrógeno si uno de los enlaces sustituyentes es un enlace doble). Ejemplos de aminas secundarias incluyen dimetilamina y metiletanolamina, difenilamina o una combinación de las mismas.

En las aminas terciarias, los tres átomos de hidrógeno se reemplazan por sustituyentes orgánicos. Los ejemplos incluyen trimetilamina, trifenilamina, trioctilamina o una combinación de las mismas.

Las aminas cíclicas son aminas secundarias o terciarias. Ejemplos de aminas cíclicas incluyen la aziridina en el anillo de 3 miembros y la piperidina en el anillo de seis miembros. La N-metilpiperidina y la N-fenilpiperidina son ejemplos de aminas terciarias cíclicas.

Algunas de las aminas aromáticas secundarias y terciarias enumeradas anteriormente se denominan aminas impedidas. Ejemplos de aminas impedidas son n,n'-bis(1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamina), difenilaminas alquiladas, 4,4'-bis(alfa, alfadimetilbencil)difenilamina, difenil-p-fenilendiamina, mezclas de di-aril-p-fenilendiaminas, 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno, N',N',N',N'-tetrametil-1,8-naftalenodiamina o una combinación de las mismas. Ejemplos de aminas impedidas son CHIMASSORB 2020, CHIMASSORB 119, CHIMASSORB 994 y CGL 116, disponibles en el mercado en BASF Plastic Additives.

Los aditivos que comprenden grupos funcionales de ácido carboxílico son útiles para reducir la isomerización. Los ácidos grasos son un grupo útil de aditivos para su uso en el reactor y/o en el intercambiador de calor. Un ácido graso es un ácido carboxílico con una cola (cadena) alifática larga, que es saturada o insaturada. La mayoría de los ácidos grasos naturales tienen una cadena de un número par de átomos de carbono, de 12 a 28. Ejemplos de ácidos grasos saturados son el ácido caprílico, el ácido cáprico, el ácido láurico, el ácido mirístico, el ácido palmítico, el ácido esteárico, el ácido araquídico, el ácido behénico, el ácido lignocérico, el ácido cerótico o una combinación de los mismos. Ejemplos de ácidos grasos insaturados son el ácido miristoleico, el ácido palmitoleico, el ácido sapiénico, el ácido oleico, el ácido elaídico, el ácido vaccénico, el ácido linoleico, el ácido linoeláidico, el ácido araquidónico, el ácido eicosapentaenoico, el ácido erúrico, el ácido docosahexaenoico o una combinación de los mismos. Sin limitarse a la teoría, los grupos de ácido carboxílico presentes en los ácidos grasos pueden reducir la isomerización de la α -olefina en el intercambiador de calor. Un ácido graso preferido para su uso en la minimización de la isomerización de las α -olefinas es el ácido esteárico.

También se pueden usar sales y ésteres de ácidos grasos como aditivos. Las sales de ácidos grasos de los metales de los grupos I y II son útiles para reducir la isomerización de las α -olefinas. Las sales preferidas de ácidos grasos son las sales de litio (Li), sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb), cesio (Cs), magnesio (Mg), calcio (Ca), estroncio (Sr) y bario (Ba), o una combinación de las mismas.

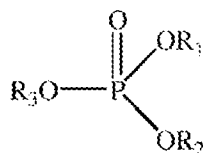
Se prefieren más las sales de potasio, sodio, calcio y magnesio de los ácidos grasos. En una realización, se prefieren las sales de potasio, sodio, calcio y magnesio del ácido esteárico. El estearato de sodio, el estearato de potasio, el estearato de magnesio, el estearato de calcio o una combinación de los mismos son especialmente preferidos como aditivos para minimizar la isomerización de las α -olefinas. Los ésteres de ácidos grasos preferidos son los ésteres alquílicos de ácidos grasos. Se prefieren los ésteres metílicos de ácidos grasos y los ésteres etílicos de ácidos grasos.

Los fluoropolímeros también se pueden usar como aditivos para minimizar la isomerización de las α -olefinas. Ejemplos de fluoropolímeros son fluoruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno, politetrafluoroetileno, policlorotrifluoroetileno, polihexafluoropropileno, poliperfluoropropilviniléter, poliperfluorometilviniléter o una combinación de los mismos. Los fluoropolímeros pueden ser homopolímeros, copolímeros en bloque, copolímeros aleatorios, copolímeros en bloque en forma de estrella, copolímeros alternos o combinaciones de los mismos. Las combinaciones de los fluoropolímeros anteriores pueden incluir mezclas de los fluoropolímeros que no están unidos reactivamente entre sí.

Los fluoropolímeros tienen pesos moleculares promedio en peso (Mw) de 500 a 10 000, preferiblemente, de 1000 a 8000 y, más preferiblemente, de 1500 a 5000 gramos por mol (g/mol). Un fluoropolímero ilustrativo disponible en el mercado es DYNAMAR 5920A, disponible en el mercado en 3M Advanced Materials.

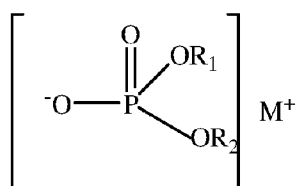
Los fosfatos también se pueden usar como un aditivo para reducir la isomerización. Los fosfatos son sales del ácido fosfórico H_3PO_4 .

Se pueden usar sales de fosfato que tienen la estructura de la fórmula (2)



(2).

donde uno o más de R_1 , R_2 o R_3 es hidrógeno, y donde el resto de R_1 , R_2 o R_3 son iones metálicos o grupos orgánicos que comprenden un grupo alquilo $C_1 - C_{15}$ sustituido o no sustituido, o un grupo cicloalquilo $C_1 - C_{15}$ sustituido o no sustituido. Por lo tanto, las sales pueden ser sales orgánicas o inorgánicas. Las sales inorgánicas generalmente tienen la estructura de la fórmula (3) siguiente:

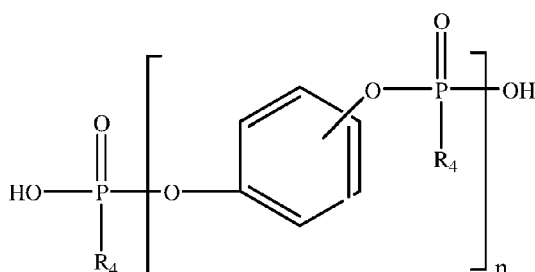


(3),

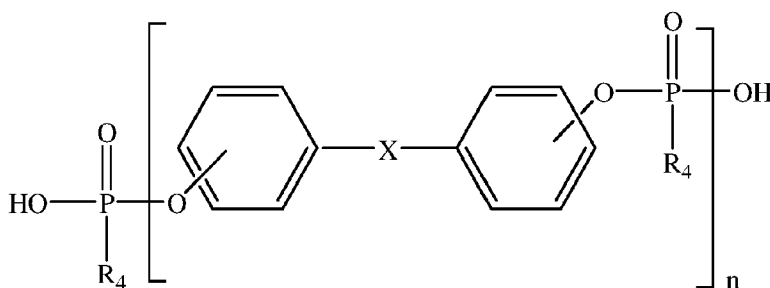
donde M es sodio, calcio, potasio, rubidio, cesio o amonio y donde uno o más de R₁ y R₂ son átomos de hidrógeno.

En una realización, en la fórmula (2), dos de los grupos R (es decir, dos de R₁, R₂ o R₃) pueden unirse entre sí para proporcionar un grupo cíclico, por ejemplo, difenil pentaeritritol difosfato. Otros fosfatos adecuados pueden ser fosfatos aromáticos, tales como, por ejemplo, fenil bis(dodecil)fosfato, fenil bis(neopentil)fosfato, fenil bis(3,5,5'-trimetilhexil)fosfato, etil difenil fosfato, 2-etilhexil di(p-tolil)fosfato, bis(2-etilhexil)p-tolil fosfato, tritolil fosfato, bis(2-etilhexil)fenil fosfato, tri(nonilfenil)fosfato, bis(dodecil)p-tolil fosfato, dibutil fenil fosfato, 2-cloroetil difenil fosfato, p-tolil bis(2,5,5'-trimetilhexil)fosfato o 2-etilhexil difenil fosfato.

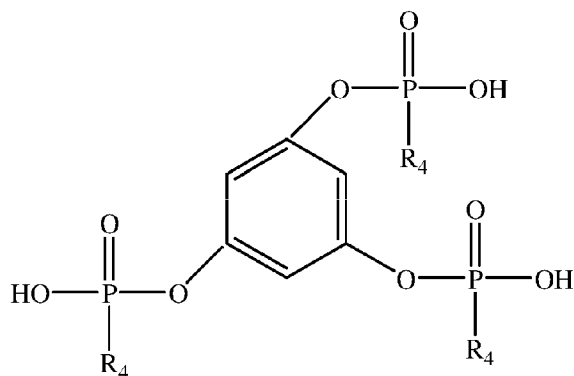
Los fosfatos poliméricos también se pueden usar como aditivos. Los compuestos aromáticos que contienen fósforo difuncional o polifuncional también son útiles, por ejemplo, los compuestos de las siguientes fórmulas:



(4)



(5),



(6)

donde cada R₄ es un hidroxilo, un hidrocarburo que tiene de 1 a 15 átomos de carbono; un hidrocarbonoxi que tiene de 1 a 15 átomos de carbono y n es de 1 a 30. Ejemplos de compuestos aromáticos difuncionales o polifuncionales adecuados que contienen fósforo incluyen el bis(difenil)fosfato de hidroquinona y el bis(difenil)fosfato del bisfenol-A (y, respectivamente, sus homólogos oligoméricos y poliméricos, o una combinación de los mismos).

Los aditivos se pueden añadir en cantidades de hasta 5000 partes por millón (ppm), preferiblemente, de 1 a 3000 ppm y, más preferiblemente, de 10 a 2000 ppm con respecto al peso total del copolímero fabricado.

Para fabricar un copolímero de etileno y α -olefina con un alto rendimiento, se añaden al reactor reactivos como hidrógeno, etileno, α -olefina, un catalizador y un disolvente. El reactor funciona a una temperatura de 160 a 210 °C. Un aditivo opcional tal como, por ejemplo, uno de los enumerados anteriormente puede añadirse al primer reactor junto con los reactivos.

Tras la conversión de una porción del etileno y la α -olefina en el copolímero en el reactor, los reactivos sin reaccionar junto con el producto deseado (el copolímero de etileno y octeno) y otros subproductos se cargan en el intercambiador de calor para calentarlos aún más. El intercambiador de calor funciona generalmente a una temperatura más alta que el reactor para facilitar la desvolatilización del disolvente y otras moléculas pequeñas en el desvolatilizador. El intercambiador de calor funciona generalmente a una temperatura de 215 a 270 °C. A la corriente de productos que emana del reactor se añade el aditivo junto con agua. Una corriente de productos del intercambiador de calor se carga en el desvolatilizador. Opcionalmente, se puede añadir un aditivo adicional a la corriente de productos que se está cargando en el desvolatilizador. El producto copolimérico junto con cualquier subproducto indeseable se retira del desvolatilizador, mientras que los reactivos sin reaccionar se reciclan de nuevo al reactor para someterse a un procesamiento adicional.

Al añadir el aditivo a la corriente de productos en un punto entre el reactor y el intercambiador de calor en lugar de aguas abajo del intercambiador de calor, la cantidad de isomerización de alfa-olefinas se reduce entre un 10 y un 100 por ciento, preferiblemente, entre un 30 y un 70 por ciento en peso, en comparación con un proceso en el que el aditivo se añade aguas abajo del intercambiador de calor, sin cambiar todos los demás factores.

La disminución de la isomerización (% en peso) se define como:

$$\frac{(1\text{-octeno isomerizado en la línea base} - 1\text{-octeno isomerizado en la serie actual})}{1\text{-octeno isomerizado en la línea base}} * 100$$

La disminución de la hidrogenación (% en peso) se define como:

$$\frac{(1\text{-octeno hidrogenado en la línea base} - 1\text{-octeno hidrogenado en la serie actual})}{1\text{-octeno hidrogenado en la línea base}} * 100$$

La reducción de la pérdida de octeno (% en peso) se define como:

$$\frac{(\text{pérdida total de 1-octeno en la línea base} - \text{pérdida total de 1-octeno en la serie actual})}{\text{pérdida total de 1-octeno en la línea base}} * 100$$

El proceso y el sistema detallados en el presente documento se ilustran mediante el siguiente ejemplo.

Ejemplos

Ejemplo 1

Este ejemplo se llevó a cabo para demostrar las ventajas de añadir el aditivo aguas arriba del intercambiador de calor en lugar de aguas abajo del intercambiador de calor. En una planta piloto, se alimentó una mezcla de 1-octeno e isopar-E (disolvente) al reactor y al intercambiador de calor posterior sin la adición de catalizador o cocatalizador para crear una línea base (véase la serie 1 en la tabla 1 a continuación). A continuación, se añadió hidrógeno para medir el aumento de la isomerización e hidrogenación del octeno, basándose en el balance de masas y el análisis de cromatografía de gases (GC) (véase la serie 2 en la tabla 1). Se usaron las mismas condiciones que para la serie 2 para producir una línea base antes de la adición de cada aditivo (véanse las series 4, 10, 12, 14 y 16 en la tabla 1, respectivamente). Los aditivos se mezclaron con Isopar-E y se añadieron a un caudal total de 2 libras por hora. Entre paréntesis se muestra el caudal real de cada aditivo en gramos por hora (g/h). En el tanque de aditivos, el agua también está presente para proporcionar un caudal de agua de 0,26 g/h para todas las series.

Para todos los aditivos y combinaciones de aditivos probados, las pérdidas de octeno debidas a la hidrogenación y la isomerización se redujeron del 14 al 49 por ciento en peso en comparación con los experimentos de línea base. Los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Serie	Octeno	Isopar E	H ₂	Aditivo	Agua	Temp. del reactor	Temp. del intercambiador de calor	octeno isomerizado	octeno hidrogenado	pérdida total de octeno total	disminución de la isomerización	disminución de la hidrogenación	reducción de la pérdida de octeno
	kg/h (lb/h)	k11/h (lb/h)	sccm	(g/h)	g/h	°C	°C	%	%	%	%	%	%
1	4,76 (10,5)	11,1 (24,4)	-	-	-	180	240	0,15	0,00	0,15			
4	4,76 (10,5)	11,1 (24,5)	300	-	-	180	240	1,01	0,53	1,54			
7	4,76 (10,5)	12,0 (26,4)	300	Ácido esteárico (5,45)	26,0	180	240	0,60	0,39	0,99	40,7	26,9	36,0
10	4,76 (10,5)	11,1 (24,4)	300	-	-	180	240	1,30	0,46	1,77			
11	4,76 (10,5)	12,0 (26,4)	300	Irganox 1076 (1,82)	26,0	180	240	1,10	0,42	1,52	15,5	9,7	14,0
12	4,76 (10,5)	11,1 (24,5)	300	-	-	180	240	1,32	0,50	1,82			
13	4,76 (10,5)	12,0 (26,4)	300	CaSt ₂ (5,45)	26,0	180	240	0,63	0,30	0,93	52,4	39,1	48,8
14	4,76 (10,5)	11,1 (24,5)	300	-	-	180	240	1,27	0,46	1,73			
15	4,76 (10,5)	12,0 (26,5)	300	CaSt ₂ (5,45) + Irganox 1076 (0,91) + Chimassorb 2020 (0,77)	26,0	180	240	0,69	0,34	1,03	46,0	24,5	40,4

Ejemplo 2

Este conjunto de ejemplos se llevó a cabo en un laboratorio en un recipiente de acero inoxidable. Para todos los experimentos, se añadieron 20 mililitros (ml) de octeno seco a un recipiente de acero inoxidable de 50 ml dentro de una guantera acolchada con nitrógeno junto con los aditivos descritos. El recipiente estaba sellado dentro de la guantera. Si se usó hidrógeno, se añadió para presurizar el recipiente a 50 psi. A continuación, se retiró el recipiente de la guantera y se colocó en un horno calentado a la temperatura deseada durante 2 horas. Tras el calentamiento, se abrió el recipiente y se tomaron muestras del octeno en un cromatógrafo de gases. El nivel de isómero en el material final se comparó con el nivel de isómero en la muestra de octeno original para determinar el % de octeno isomerizado.

Experimento 1: estos experimentos se realizaron en presencia de un catalizador de níquel. Se descubrió que pequeñas cantidades de níquel granular isomerizarían el octeno, sobre todo en presencia de hidrógeno. Se descubrió que una variedad de aditivos diferentes disminuyen la cantidad de isomerización en el sistema de níquel/hidrógeno en niveles entre un 30 y un 65 %. Los resultados se muestran en la tabla 2 a continuación.

Tabla 2

N.º de experimento	Níquel añadido (g)	H ₂ añadido (kPa) ((psi))	Aditivo utilizado	Cantidad de aditivo (g)	Isomerización medida (%)	Reducción de la isomerización (%)
1*	0,25 g	0(0)	ninguno	0	0,28	
2*	0,25 g	345(50)	ninguno	0	14,3	NA
2 (repetición)*	0,25 g	345(50)	ninguno	0	13,3	NA
3	0,25 g	345(50)	Dynamar 5920A	0,25	8,1	41
4	0,25 g	345(50)	trioctilamina	0,24	9,7	30
5	0,25 g	345(50)	octilamina	0,23	4,9	65
6	0,25 g	345(50)	Irgafos 168	0,25	9,3	33
7	0,25 g	345(50)	Estearato cálcico	0,25	9,3	33

N.º de experimento	Níquel añadido (g)	H ₂ añadido (kPa) ((psi))	Aditivo utilizado	Cantidad de aditivo (g)	Isomerización medida (%)	Reducción de la isomerización (%)
* =ejemplos de referencia						

Estos resultados muestran que la inclusión de un aditivo en el reactor y/o en el intercambiador de calor reduce la isomerización del 1-octeno del 10 al 100, preferiblemente, del 30 al 70 por ciento en peso, en comparación con una reacción llevada a cabo usando los mismos reactivos pero sin el aditivo. Se ha demostrado que la adición de estos aditivos también reduce la isomerización cuando hay tamices moleculares en el reactor.

Se entenderá que, aunque los términos primero, segundo, tercero y similares pueden usarse en el presente documento para describir diversos elementos, componentes, regiones, capas y/o secciones, estos elementos, componentes, regiones, capas y/o secciones no deben estar limitados por estos términos. Estos términos solo se utilizan para distinguir un elemento, componente, región, capa o sección de otro elemento, componente, región, capa o sección. Por lo tanto, el primer elemento, componente, región, capa o sección que se analiza a continuación podría denominarse segundo elemento, componente, región, capa o sección sin alejarse de las enseñanzas de la presente invención.

Tal como se usa en el presente documento, las formas en singular “un”, “una” y “el/la” también comprenden las formas en plural, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Además, se entenderá que las expresiones “comprende” y/o “que comprende”, cuando se usan en esta memoria descriptiva, especifican la presencia de las características, números enteros, etapas, operaciones, elementos y/o componentes establecidos, pero no excluyen la presencia o adición de una o más de otras características, números enteros, etapas, operaciones, elementos, componentes y/o grupos de los mismos.

A menos que se defina de otra manera, todos los términos (incluidos términos técnicos y científicos) usados en el presente documento tienen el mismo significado que entiende comúnmente un experto en la técnica a la que pertenece esta invención. Se entenderá además que los términos, tales como los definidos en los diccionarios de uso común, deben interpretarse en el sentido de que tienen un significado que es coherente con su significado en el contexto de la técnica relevante y no se interpretarán en un sentido idealizado o demasiado formal a menos que se defina expresamente en el presente documento.

Además, al describir la disposición de los componentes en las realizaciones de la presente descripción, se usan los términos “aguas arriba” y “aguas abajo”. Estos términos tienen su significado habitual. Por ejemplo, un dispositivo “aguas arriba”, tal como se usa en el presente documento, se refiere a un dispositivo que produce una corriente de salida de fluido que se alimenta a un dispositivo “aguas abajo”. Además, el dispositivo “aguas abajo” es el dispositivo que recibe la salida del dispositivo “aguas arriba”. Sin embargo, será evidente para los expertos en la técnica que un dispositivo puede estar tanto “aguas arriba” como “aguas abajo” del mismo dispositivo en determinadas configuraciones, por ejemplo, un sistema que comprende un circuito de reciclaje.

El término “y/o” se usa para referirse tanto a “y” como a “o”. Por ejemplo, A y/o B se interpreta en el sentido de A, B o A y B.

REIVINDICACIONES

1. Método para reducir la isomerización de α -olefinas durante la copolimerización de etileno con una α -olefina que comprende:

añadir a un reactor una mezcla de reacción que comprende hidrógeno, etileno, una α -olefina, un disolvente y un catalizador; en donde el catalizador no incluye un agente de transporte de cadenas que comprenda dialquilzinc; donde el reactor funciona a una temperatura de 160 a 210 °C; calentar el reactor a una primera temperatura para hacer reaccionar el etileno con la α -olefina para formar un copolímero; descargar del reactor una primera corriente de productos a un intercambiador de calor; donde la corriente de productos comprende el copolímero; añadir a la corriente de productos antes del intercambiador de calor un primer aditivo que sea operativo para reducir la isomerización de la α -olefina; y descargar del intercambiador de calor una segunda corriente de productos; en donde el intercambiador de calor funciona a una temperatura superior a la del reactor; en donde el primer aditivo se selecciona del grupo que consiste en especies aromáticas que tienen una o más funcionalidades hidroxílicas, aminas, fluoropolímeros, fosfatos, ácidos grasos, sales de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos o una combinación de los mismos; y en el que las aminas incluyen aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias, aminas cíclicas, aminas impedidas o una combinación de las mismas; y en donde la temperatura de la segunda corriente de productos es mayor que la temperatura de la primera corriente de productos.

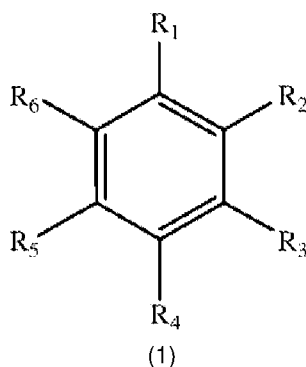
2. Método de la reivindicación 1, que comprende además añadir un segundo aditivo aguas abajo del reactor y aguas arriba del intercambiador de calor, en donde el segundo aditivo es operativo para reducir la isomerización de la α -olefina.

3. Método de la reivindicación 2, que comprende además añadir un tercer aditivo a la segunda corriente de productos, donde el tercer aditivo es operativo para reducir la isomerización de la α -olefina.

4. Método de la reivindicación 3, en donde el primer aditivo es diferente del segundo aditivo y donde el segundo aditivo es diferente del tercer aditivo.

5. Método de la reivindicación 3, en donde el segundo aditivo y/o el tercer aditivo se seleccionan del grupo que consiste en especies aromáticas que tienen una o más funcionalidades hidroxílicas, aminas, fluoropolímeros, fosfatos, ácidos grasos, sales de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos o una combinación de los mismos.

6. Método de la reivindicación 1 o la reivindicación 5, en donde las especies aromáticas que tienen una o más funcionalidades de hidroxilo tienen la siguiente estructura que se muestra en la fórmula (1):



En donde uno o más de R_1 a R_6 es un grupo hidroxilo, con el resto de R_1 a R_6 que son independientemente un hidrógeno, un grupo alquilo $C_1 - C_{15}$ sustituido o no sustituido, un grupo éster $C_1 - C_{15}$ sustituido o no sustituido, un grupo cicloalquilo $C_1 - C_{15}$ sustituido o no sustituido o un grupo halógeno.

7. Método de la reivindicación 5, en donde las aminas incluyen aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias, aminas cíclicas, aminas impedidas o una combinación de las mismas.

8. Método de la reivindicación 1 o la reivindicación 5, en donde los fluoropolímeros incluyen fluoruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno, politetrafluoroetileno, policlorotrifluoroetileno, polihexafluoropropileno, poliperfluoropropilviniléter, poliperfluorometilviniléter o una combinación de los mismos.

9. Método de la reivindicación 1 o la reivindicación 5, en donde los ácidos grasos incluyen ácidos grasos saturados o insaturados que tienen de 12 a 28 átomos de carbono; o donde las sales de ácidos grasos incluyen sales de ácidos grasos de sodio, potasio o calcio.
10. Método de la reivindicación 9, en donde el ácido graso es ácido esteárico o donde la sal del ácido graso es estearato de calcio.
11. Método de la reivindicación 1, en donde la α -olefina es 1-octeno.
12. Método para reducir la isomerización de α -olefinas durante la copolimerización de etileno con una α -olefina que comprende:
 - añadir a un reactor una mezcla de reacción que comprende hidrógeno, etileno, una α -olefina, un primer aditivo, un disolvente y un catalizador; donde el catalizador no incluye un agente de transporte de cadenas que comprenda dialquilzinc; y donde el primer aditivo sea efectivo para reducir la isomerización de la α -olefina;
 - calentar el reactor a una primera temperatura para hacer reaccionar el etileno con la α -olefina para formar un copolímero; donde el reactor funciona a una temperatura de 160 a 210 °C;
 - descargar del reactor una primera corriente de productos a un intercambiador de calor; en donde la corriente de productos comprende el copolímero; y
 - descargar del intercambiador de calor una segunda corriente de productos;
 - donde el intercambiador de calor funciona a una temperatura superior a la del reactor;
 - en donde el primer aditivo se selecciona del grupo que consiste en especies aromáticas que tienen una o más funcionalidades hidroxílicas, aminas, fluoropolímeros, fosfatos, ácidos grasos, sales de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos o una combinación de los mismos; y en el que las aminas incluyen aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias, aminas cíclicas, aminas impedidas o una combinación de las mismas; y
 - en donde la segunda corriente de productos que emana del intercambiador de calor está a una temperatura más alta que la temperatura de la primera corriente de productos que contiene el copolímero de polietileno que entra en el intercambiador de calor.
13. Método de la reivindicación 12, en donde la α -olefina es 1-octeno.

Figura 1 (técnica anterior)

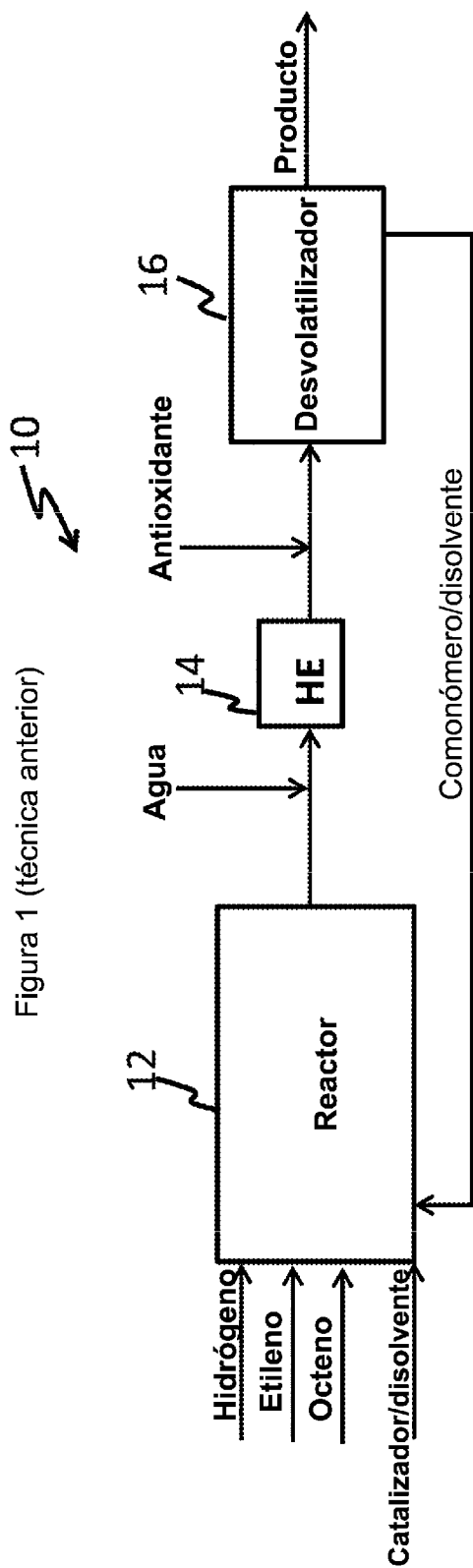


Figura 2

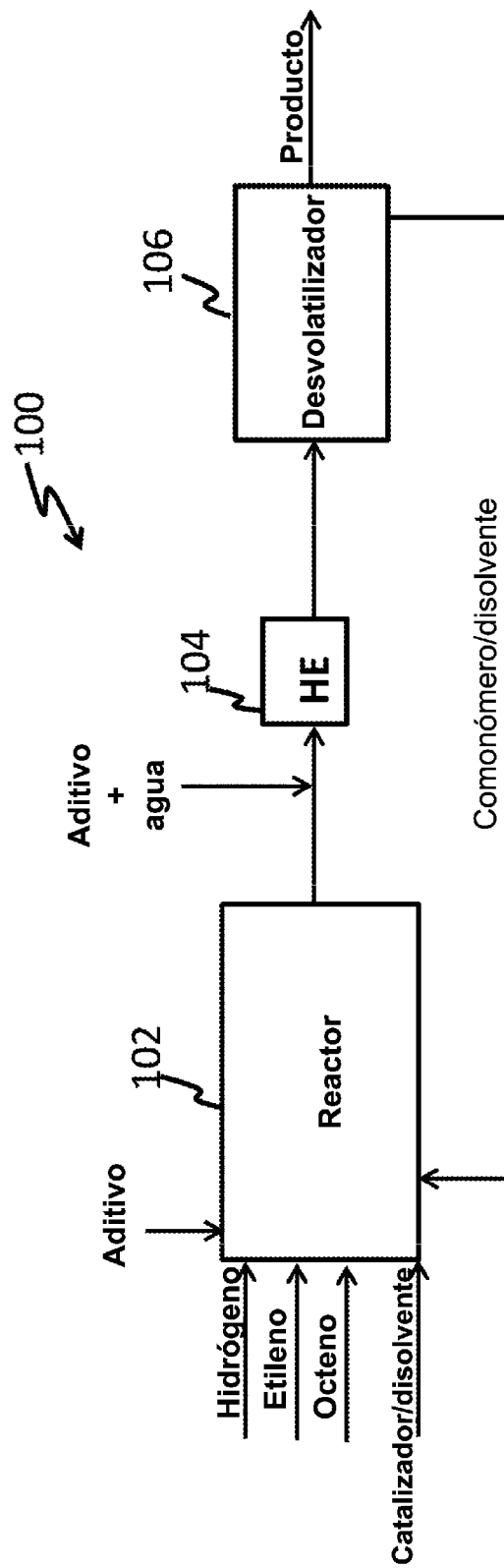


Figura 2