



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 299 060**

⑤1 Int. Cl.:
B01J 19/24 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧6 Número de solicitud europea: **05768054 .8**

⑧6 Fecha de presentación : **28.06.2005**

⑧7 Número de publicación de la solicitud: **1789177**

⑧7 Fecha de publicación de la solicitud: **30.05.2007**

⑤4 Título: **Reactores de polimerización con una línea de derivación.**

③0 Prioridad: **01.07.2004 EP 04103110**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2008

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2008

⑦3 Titular/es:
TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY
Zone Industrielle C
7181 Seneffe (Feluy), BE

⑦2 Inventor/es: **Fouarge, Louis y**
Davidts, Sandra

⑦4 Agente: **Isern Jara, Jorge**

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

Reactores de polimerización con una línea de derivación.

La presente invención, se refiere al sector de polimerización de olefinas, en reactores de doble bucle.

El polietileno de alta densidad (HDPE), se produjo, en primer lugar, mediante polimerización de adición, llevada a cabo en un líquido, el cual era un disolvente, para el polímero resultante. El procedimiento, se reemplazó rápidamente por polimerización bajo condiciones en suspensión, en concordancia con Ziegler o Phillips. De una forma más específica, la polimerización en suspensión, se realizaba de forma continua, en un reactor de bucle, de tubo. Se forma un effluente de polimerización, el cual es una suspensión de partículas sólidas de polímero, suspendidas en un medio líquido, comúnmente, el diluyente de la reacción, y el monómero no reaccionado (véase, por ejemplo, la solicitud de patente estadounidense US-A-2.285.721). Es deseable, el proceder a separar el polímero y el medio líquido, que comprende un diluyente inerte y monómeros no reaccionados, sin exponer el medio líquido a la contaminación, de tal forma que, el citado medio líquido, pueda reciclarse a la zona de polimerización, con una mínima purificación, o sin purificación. Tal y como se describe en la solicitud de patente estadounidense US-A-3.152.872, una suspensión de polímero y el medio líquido, se recogen en una o más patas de sedimentación, del reactor de bucle, de suspensión, a partir del cual, se descarga periódicamente la suspensión, a una cámara de evaporación instantánea, operando, de este modo, según un sistema discontinuo, a modo de lotes. La mezcla, se somete rápidamente a evaporación instantánea, con objeto de eliminar el medio líquido, del polímero. Es necesario el proceder, a continuación, a recomprimir el diluyente de polimerización vaporizado, para condensarlo a una forma líquida, previamente a reciclarlo como un diluyente líquido, a una zona de polimerización, después de la purificación, en caso necesario.

De una forma típica, son necesarias patas de precipitación, con objeto de mejorar la concentración del polímero, en la suspensión extraída del reactor; éstas presentan, no obstante, algunos problemas, puesto que éstas imponen una técnica a base de lotes, en un proceso continuo.

La solicitud de patente europea EP-A-0.891.990 y la solicitud de patente estadounidense US-A-6.204.344, dan a conocer dos procedimientos para hacer decrecer el comportamiento discontinuo del reactor y, con ello, para incrementar la concentración de sólidos. Un procedimiento, consiste en reemplazar la operación discontinua de las patas de precipitación, mediante una recuperación continua de suspensión enriquecida. Otro procedimiento, consiste en utilizar una bomba de circulación más agresiva.

Más recientemente, la solicitud de patente europea EP-A-1.410.843, ha descubierto un reactor de suspensión, de bucle, que comprende, en uno de los bucles, una línea de by-pass o derivación, que conecta dos puntos del mismo bucle, mediante una ruta alternativa, que tiene un tiempo de tránsito diferente que el de la vía principal, para mejorar la homogeneidad de la suspensión circulante.

Los sistemas de doble bucle, son realmente deseables, debido al hecho de que, éstos, ofrecen la posibilidad de preparar poliolefinas altamente adaptadas, procediendo a proporcionar diferentes condiciones de polimerización en cada reactor. Es no obstante a menudo difícil, el encontrar un espacio apropiado para crear estos reactores de doble bucle, puesto que, en la configuración corriente, éstos necesitan encontrarse cerrados, los unos con respecto a los otros, con objeto de asegurar una transferencia apropiada de crecimiento del polímero, desde un bucle hacia el otro. La velocidad con la que el material circula, en la línea de transferencia, es inferior a un valor de 1 m/s: estas líneas, deben por lo tanto ser muy cortas, con objeto de evitar la sedimentación y atascamientos, debido a la polimerización de monómeros residuales. Existe por lo tanto una necesidad, en cuanto al hecho de proporcionar medios, bien ya sea para conectar dos reactores existentes que deben ser diferentes el uno con respecto al otro, o bien ya sea para crear dos nuevos reactores que no necesitan estar juntos, el uno con el otro, si el espacio disponible, así lo requiere.

Es por lo tanto un objetivo de la presente invención, el proporcionar un medio para conectar dos o más reactores de bucle.

Es otro objetivo de la presente invención, el conectar reactores distantes.

Es también un objetivo de la presente invención, el reducir el tiempo de permanencia del material en la línea que conecta a los reactores.

Es todavía otro objetivo de la presente invención, el mejorar la homogeneidad del flujo en los reactores de bucle.

Es un objetivo adicional de la presente invención, el incrementar la concentración de la olefina en el primer reactor.

Es todavía otro objetivo de la presente invención, el incrementar el contenido de sólidos.

Lista de las figuras

La figura 1, representa una configuración de reactor de doble bucle de la presente invención, en donde, los dos reactores, se conectan mediante una línea de by-pass o derivación.

La figura 2, representa la línea de by-pass o derivación, que conecta dos puntos del segundo reactor y que recoge polímero en crecimiento procedente de las patas de sedimentación del primer reactor.

Correspondientemente en concordancia, la presente invención, da a conocer un reactor de bucle, de dispersión, que comprende por lo menos dos reactores de bucle, conectados en serie, y una línea de by-pass o derivación (11), tal y como se representa en la figura 1, para conectar dos puntos del mismo reactor de bucle (12) y (13), mediante una ruta alternativa, que tiene un diferente tiempo de tránsito que el de la ruta principal, recogiendo también, la citada línea de by-pass o derivación (11), el polímero en crecimiento que sale del primer reactor de bucle (1), en los puntos de salida (14), y enviando el citado polímero en crecimiento, a un punto de entrada (13), en el segundo reactor (2).

El polímero en crecimiento que sale del primer reactor, puede recogerse, bien ya sea mediante una descarga continua, o mediante tecnología de patas de precipitación. De una forma preferible, se utilizan patas de sedimentación.

El punto de entrada (13) hacia el interior del segundo reactor, se encuentra localizado, de una forma preferible, corriente arriba de la bomba de circulación, en donde, la presión, es baja.

En la totalidad de la presente descripción, los bucles que forman el reactor de bucle, se encuentran conectados en serie y, cada bucle, puede doblarse.

Opcionalmente, el by-pass o derivación, puede encontrarse provisto de una envoltura o doble pared.

La velocidad del material que circula en el by-pass o derivación, debe ser suficiente como para impedir la sedimentación y el eventual atascamiento; ésta debe de un valor de por lo menos 3 m/s. Una correlación frecuentemente empleada para calcular la velocidad mínima, en una tubería horizontal, es la ecuación de Duran, la cual viene dada por:

$$v_t = F[2g(s - 1)D]^{1/2}$$

en donde,

v_t , es la velocidad mínima,

s , es el factor de relación de densidad de partícula/densidad del fluido,

D , es el diámetro de la tubería,

F , es una constante empírica que varía dentro de unos valores situados entre 0,4 y 1,5, y

g , es la aceleración de la gravedad.

De una forma preferible, el diseño de la línea de by-pass, es tal que, la diferencia de presión entre los dos extremos de la línea de by-pass o derivación (12) y (13), pueden proporcionar la velocidad mínima de aproximadamente 3 m/s, requerida para obtener un flujo apropiado del material y para evitar el bloqueo. En caso necesario, pueden añadirse bombas, con objeto de incrementar la velocidad en la línea de by-pass o derivación. Se prefiere, no obstante, en concentrarse en la diferencia de presión, puesto que, cualquier tipo de dispositivo añadido, tiende a añadir dificultades. La velocidad del by-pass es, de una forma preferible, de por lo menos 4 m/s, de una forma preferible, de por lo menos 5,5 m/s y, de una forma más preferible, de por lo menos 7 m/s.

De una forma preferible, el punto de entrada (12) de la línea de by-pass o derivación, se encuentra localizado en un punto más alto que el del punto de salida (13), con objeto de proporcionar, a la línea de by-pass o derivación, una pendiente mínima de por lo menos 7 grados, de una forma preferible, de por lo menos 9 grados.

La línea de by-pass o derivación, porta una fracción de la suspensión, correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente un 0,5 hasta aproximadamente un 50%, del caudal total de flujo, de una forma preferible, desde un 1 hasta un 25% y, de una forma más preferible, desde un 1 hasta un 15%, del caudal total de flujo.

El tiempo de flujo, a través de la línea de by-pass o derivación, es diferente del tiempo necesario para viajar en movimiento de avance a través de la totalidad del bucle principal, debido al hecho de que, las rutas, tienen diferentes longitudes. La diferencia, en el tiempo del movimiento de avance para realizar el viaje, tiene como resultado un mezclado longitudinal, el cual mejora la homogeneidad de la suspensión, dentro del reactor.

Los ángulos, en la separación de flujo, y en la reunión de flujo, pueden ser los mismos, o pueden ser diferentes. La suspensión, se recoge y se re-inyecta en el bucle principal, a un ángulo comprendido dentro de unos márgenes que van de 1 a 90 grados, de una forma preferible, a un ángulo comprendido dentro de unos márgenes que van de 30 a 80 grados y, de una forma más preferible, a un ángulo de aproximadamente 45 grados.

ES 2 299 060 T3

El diámetro del by-pass, es inferior que el del bucle principal y, el valor de relación DB/DL del diámetro del by-pass o derivación DB, con respecto al diámetro del bucle DB, es de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 1 : 12 a 1 : 2, siendo éste, de una forma preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 1 : 6 a 1 : 3. De una forma típica, el diámetro de la línea de by-pass o derivación, es de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 12 cm a 30 cm y, de una forma preferible, de 15,24 cm (6 pulgadas) a 20,32 cm (8 pulgadas). Adicionalmente, además, los doblados o curvaturas, en la línea de by-pass o derivación, son, de una forma preferible, doblados o curvaturas de largos radios: de una forma típica, éstos tienen un radio de curvatura que es igual a por lo menos 10 veces el diámetro de la línea de by-pass o derivación.

La distancia entre los dos bucles a ser conectados, puede ser de hasta 30 m, pudiendo ésta ser, de una forma preferible, de 20 m y, de una forma más preferible, de 15 m, cuando se opera únicamente mediante la diferencia de presión entre el punto de entrada y el punto de salida de la línea de by-pass o derivación.

El reactor, puede operarse con cualquier sistema catalizador conocido en el arte especializado de la técnica. Éste, puede utilizarse para olefinas de homo- ó co-polimerización.

De una forma preferible, la olefina, es un alfa-olefina, de una forma más preferible, etileno o propileno y, de la forma mayormente preferible, etileno.

La presente invención, produce las mismas ventajas que las obtenidas con la línea de by-pass o derivación dada a conocer en la solicitud de patente europea EP-A-1 410 843:

- Los productos de polímeros obtenidos con el reactor de bucle modificado con by-pass o derivación, tienen una densidad aparente que es de un 1 a un 5%, más grande que la de los productos polímeros obtenidos a partir del reactor de bucle no modificado.

- La distribución del peso molecular MWD), se reduce, de una forma típica, en un porcentaje que va de un 5 a un 15%, en los productos de polímeros obtenidos con el reactor de bucle modificado con un by-pass o derivación. La MWD, se define mediante el índice de polidispersión D, el cual es el factor de relación Mw/Mn del peso molecular medio, referido a peso, MW, con respecto al peso molecular medio numérico, Mn.

La productividad de la producción del catalizador, se mejora substancialmente, sin ninguna pérdida en la producción. La productividad del catalizador, se incrementa, de una forma típica, en un porcentaje que va de un 10 a un 50%. Esta mejora en la productividad del catalizador, se obtiene, gracias al incremento del tiempo de permanencia en el reactor, y a la extensión de la ventana estable de operación. Se ha observado el hecho de que, el contenido de sólidos, medido como el factor de relación del caudal de flujo de la masa de partículas, con respecto al caudal de flujo total de la masa, se incrementa en un porcentaje de por lo menos un 1,5%, incrementándose, de una forma preferible, en un porcentaje de por lo menos un 3%.

Adicionalmente a estas ventajas procuradas mediante el by-pass o derivación en un reactor individual, de una forma típica, en el segundo reactor, la concentración de olefina, puede incrementarse en el primer reactor. De hecho, gracias a la línea de by-pass o derivación, pueden acortarse las líneas de transferencia que conectan el punto de salida del primer reactor, a la línea de by-pass o derivación. Así, de este modo, desciende el riesgo en cuanto al hecho de que, olefina no reaccionada en polimerización, emerja del primer reactor, en esta línea de transferencia. La concentración de olefina en primer reactor, puede incrementarse a una concentración correspondiente a un porcentaje de por lo menos un 2%, de una forma preferible, de por lo menos un 4% y, de una forma más preferible, de por lo menos un porcentaje del 6%.

Ejemplos

Se evaluaron varios diseños de by-pass o derivaciones. Un dibujo esquemático de la línea de by-pass o derivación, es el que se representa en la figura 2. Para todos los diseños, la caída de presión, entre el punto de entrada (12) y el punto de salida (13) de la línea de by-pass o derivación, controlaba completamente el flujo en la línea.

En el primer diseño D1, los parámetros, se seleccionaron de la forma que sigue:

- ángulo de separación (12) = 33°
- ángulo de reunión del flujo (13) = 45°
- longitud de la línea de by-pass o derivación = 10 m
- diámetro de la línea de by-pass o derivación = 15,24 cm (8 pulgadas)
- la línea de by-pass o derivación, tenía 5 curvas o recodos: 3 curvas o recodos, tenían un ángulo de 90°, 1 curva o recodo, tenía un ángulo de deflexión de 33 grados y, una curva o recodo, tenía un ángulo de reflexión de 23 grados.

ES 2 299 060 T3

El diseño D2, era el mismo que D1, excepto en cuanto a lo referente al hecho de que, la longitud de la línea de by-pass o derivación, era igual a 15 m.

El diseño D3, era el mismo que D1, excepto en cuanto a lo referente al hecho de que, la longitud de la línea de by-pass o derivación, era igual a 20,32 cm (8 pulgadas).

El diseño D4, era el mismo que D2, excepto en cuanto a lo referente al hecho de que, la longitud de la línea de by-pass o derivación, era igual a 20,32 cm (8 pulgadas).

El diseño D5, era el mismo que D1, excepto en cuanto a lo referente al hecho de que, los ángulos de separación de flujo, y de la reunión del flujo, se ajustaron, ambos, a un valor de 90°.

El diseño D6, era el mismo que D1, excepto en cuanto a lo referente al hecho de que, los ángulos de separación de flujo, y de la reunión del flujo, se ajustaron, ambos, a un valor de 90°.

Para todos los diseños, la velocidad del punto A, localizado entre el punto de reunión de flujo (13) y el punto de separación de flujo (12), y que representaba un porcentaje del 100% del flujo, se seleccionó como siendo de un valor de aproximadamente 9,3 m/s.

El cálculo, se llevó a cabo utilizando un procedimiento el cual se encuentra completamente descrito en "Memorandum of pressure losses - Singular loss ratios of load and pressure losses by friction", - Memorando de los factores de relación de pérdidas de presión, - presión singular, de pérdidas de carga y presión, mediante fricción -, por I.E. Idel'Cik.

Los resultados, se encuentran recopilados en la tabla 1. Éstos dan a conocer la velocidad V_r en el reactor, en el punto B, entre el punto de separación de flujo (12) y el punto de reunión de flujo (13), y que representa el flujo reducido, la velocidad V_{bp} en la línea de by-pass o derivación en el punto C, y la fracción de flujo F_l , con respecto al flujo total, que pasa a través de la línea de by-pass o derivación.

TABLA 1

	D1	D2	D3	D4	D5	D6
V_r (m/s)	8,6	8,6	7,9	8,0	8,8	8,8
V_{bp} (m/s)	7,1	7,3	8,1	7,5	5,6	5,1
F_l (%)	7,7	7,7	15,0	13,9	5,9	5,5

Puede verse claramente el hecho de que, para todos los diseños en concordancia con la presente invención, la velocidad en la línea de by-pass o derivación, se encuentra bien por encima de la velocidad de menos de 1 m/s, existente en las líneas usuales de transferencia obtenibles, y bien por encima de la velocidad mínima en las líneas horizontales, de 3 m/s, tal y como se calcula mediante la ecuación de Durand, necesaria para evitar la sedimentación.

Adicionalmente, además, ésta permite el acortar drásticamente las líneas de transferencia entre el punto de salida del primer reactor y la línea de by-pass o derivación, en donde, monómero no reaccionado, puede polimerizar y, con ello, bloquear la línea.

Este factor, a su vez, permite el incremento de la concentración de olefina en el primer reactor.

Ejemplo 1

Se procedió, en primer lugar, a operar los reactores de bucle, en serie, con líneas convencionales de transferencia, entre las 3 patas de sedimentación del primer reactor y el recodo del segundo reactor.

ES 2 299 060 T3

Las condiciones, eran como sigue:

Primer reactor

Volumen: 19 m³

Número de patas de sedimentación: 3

Diámetro de las patas de sedimentación: 20,32 cm (8")

Volumen de las patas de sedimentación: 45 litros,
cada una de ellas

Diámetro del reactor: 50,8 cm (20")

Producción de polietileno: 5 toneladas/hora

Concentración de etileno: 6%, en peso

Concentración de sólidos: 40%

Segundo reactor

Volumen: 19 m³

Número de patas de sedimentación: 4

Diámetro de las patas de sedimentación: 20,32 cm (8")

Volumen de las patas de sedimentación: 45 litros,
cada una de ellas

Diámetro del reactor: 50,8 cm (20")

Producción de polietileno: 3 toneladas/hora

Concentración de etileno: 7%, en peso

Concentración de sólidos: 40%

Bajo estas condiciones, existían unas circunstancias de dos bloqueos por mes, en las patas de sedimentación.

Ejemplo 2

Se procedió, a continuación, a conectar los mismos reactores de bucle, mediante la instalación de una línea de by-pass o derivación en concordancia con la invención, bajo las patas de sedimentación del primer reactor.

El diámetro de la línea de by-pass o derivación, era de 15,24 cm (6") y, la longitud de la línea de by-pass o derivación, era de 18 m. Las patas de sedimentación, se mantuvieron descargadas.

Los reactores, se operaron, a continuación, bajo exactamente las mismas condiciones que las del ejemplo 1.

No acontecieron bloqueos, en las patas de sedimentación, durante el experimento.

REIVINDICACIONES

1. Un reactor de bucle, de dispersión, que tiene por lo menos dos bucles, conectados en serie, y que comprende una línea de by-pass o derivación (11), que conecta dos puntos (12) y (13) del mismo segundo reactor de bucle (2), mediante una ruta alternativa, que tiene un diferente tiempo de tránsito que el de la ruta principal, recogiendo también, la citada línea de by-pass o derivación (11), el polímero en crecimiento que sale del primer reactor de bucle (1), en el punto de salida (14), y enviando el citado polímero en crecimiento, a un punto de entrada (13), en el segundo reactor de bucle (2).

2. El reactor de bucle, de dispersión, de la reivindicación 1, en donde, el polímero en crecimiento, se recoge del primer reactor, mediante patas de sedimentación (3).

3. El reactor de bucle, de dispersión, de la reivindicación 1 ó la reivindicación 2, en donde, el punto de entrada al interior del segundo reactor (13), se encuentra localizado corriente arriba de la bomba de circulación (4) del segundo reactor.

4. El reactor de bucle, de dispersión, de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde, la distancia entre los dos reactores de bucle, es de hasta 30 m.

5. El reactor de bucle, de dispersión, de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, la velocidad, en la línea de by-pass o derivación, resulta de la diferencia de presión entre el punto de entrada y el punto de salida, del citado by-pass o derivación.

6. El reactor de bucle, de dispersión, de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, la velocidad, en la línea de by-pass o derivación, es mayor de un valor de 3 m/s.

7. El reactor de bucle, de dispersión, de la reivindicación 6, en donde, la velocidad, en la línea de by-pass o derivación, es de por lo menos 5,5 m/s.

8. El reactor de bucle, de dispersión, de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, el flujo fraccional, en la línea de by-pass o derivación, con respecto al flujo total, es de un porcentaje que van de un 1 a un 25%.

9. El reactor de bucle, de dispersión, de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, el diámetro de la línea de by-pass o derivación, es 15,24 cm (6 pulgadas) a 20,32 cm (8 pulgadas).

10. El uso del reactor de bucle, de dispersión, de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, para olefinas homopolimerizadas o copolimerizadas.

11. El uso de la reivindicación 10, en donde, la olefina, es etileno o propileno.

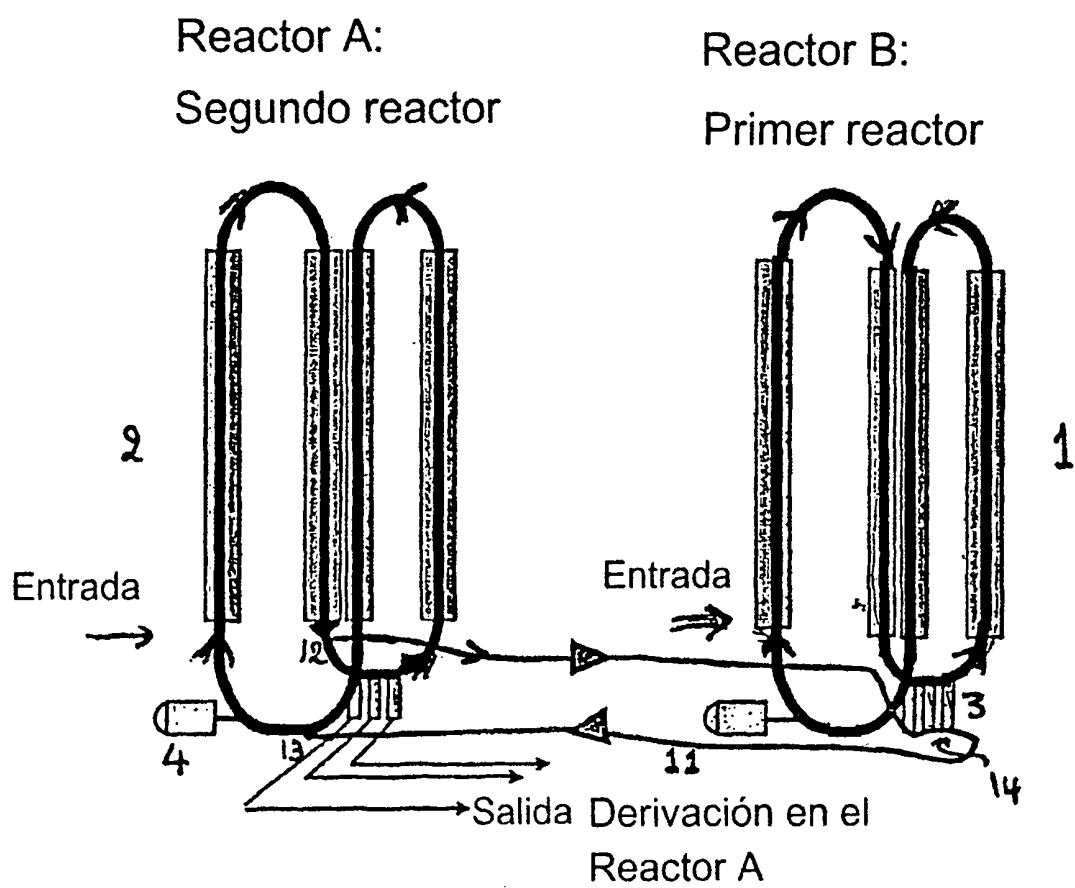
12. El uso de la reivindicación 10 ó la reivindicación 11, para operar en serie, dos reactores individuales de bucle, distantes.

13. El uso de la reivindicación 10 ó la reivindicación 11, para incrementar la concentración en olefina, en el primer reactor, a una concentración de un porcentaje de por lo menos un 4%.

14. El uso de la reivindicación 10 ó la reivindicación 11, para mejorar la homogeneidad del flujo longitudinal, en el reactor.

15. El uso de la reivindicación 10 ó la reivindicación 11, para incrementar el contenido de sólidos, en el reactor, en un factor de por lo menos un porcentaje del 1,5%, siendo, dicho contenido de sólidos, diferente del factor de relación del caudal de flujo de la masa de partículas, con respecto al caudal de flujo de la masa total.

FIGURA 1



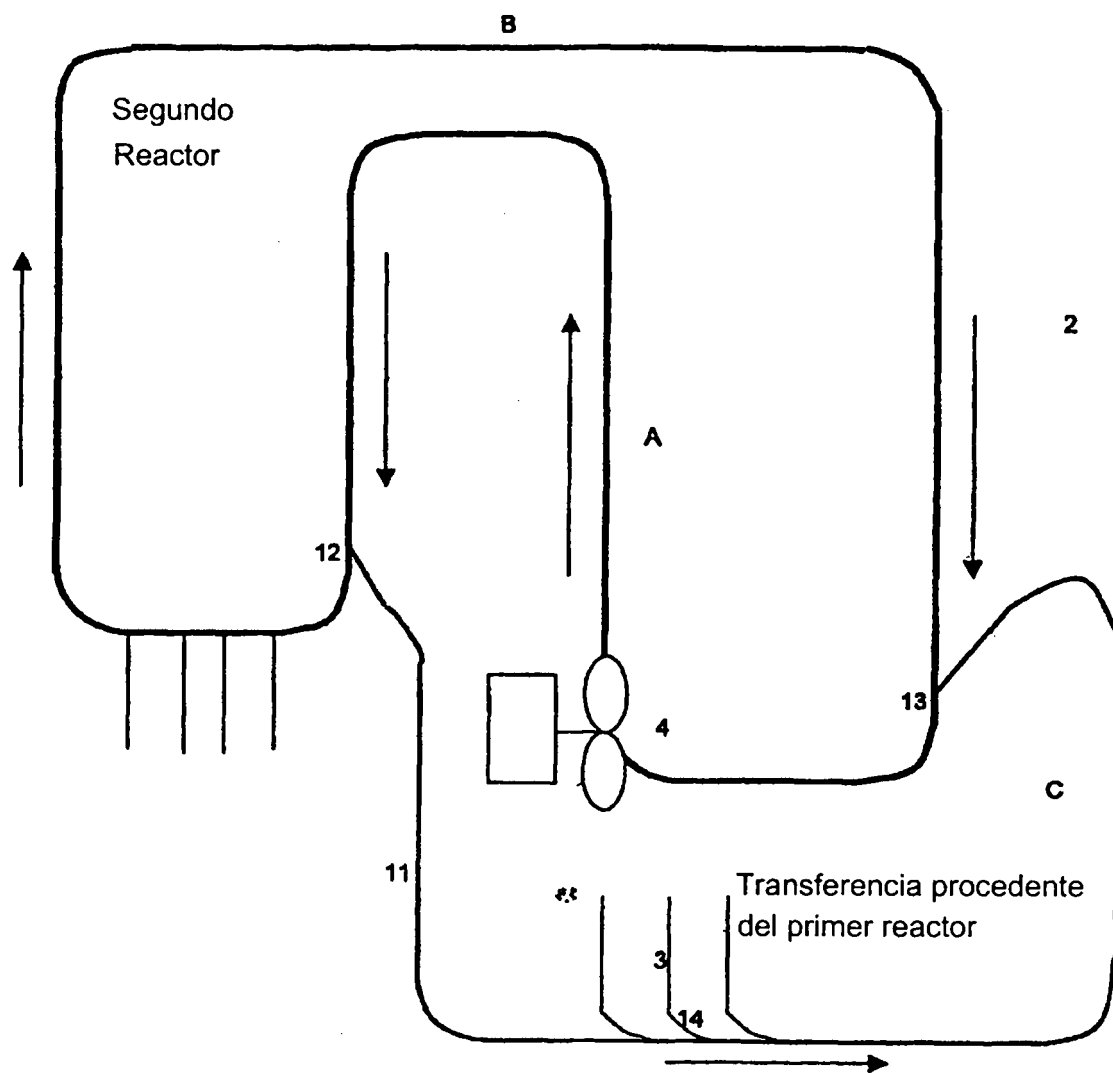


FIGURA 2