

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 864 133**

51 Int. Cl.:

B01J 8/18 (2006.01)

B01J 8/24 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 2/01 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2017 PCT/EP2017/082977**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.07.2018 WO18134007**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2017 E 17818531 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **15.05.2024 EP 3570969**

54 Título: **Método para alimentar un fluido a un reactor de polimerización en fase gaseosa**

30 Prioridad:

20.01.2017 EP 17152464

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

20.09.2024

73 Titular/es:

**BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)
Via Pontaccio 10
20121 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**BALESTRA, ENRICO;
CAPUTO, TIZIANA;
COVEZZI, MASSIMO;
DORINI, MAURIZIO;
MAZZUCCO, ANTONIO;
MEI, GABRIELE y
RINALDI, RICCARDO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 864 133 T5

DESCRIPCIÓN

Método para alimentar un fluido a un reactor de polimerización en fase gaseosa

5 Campo de la invención

La presente divulgación se refiere al campo de procesos de fase gaseosa para la polimerización de olefinas. Más particularmente, se refiere a un método para alimentar una composición antiestática fluida en un reactor de polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado. Además se refiere a un proceso para la polimerización de olefinas llevado a cabo en presencia de un compuesto antiestático alimentado al reactor de polimerización con el método de la invención.

Antecedentes de la invención

15 Siempre que una tasa de flujo controlado de un fluido debe ser alimentado en el lecho de polímero de un reactor de polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado, es deseable que dicho fluido haga contacto con las partículas de polímero de la manera más uniforme posible.

20 Ejemplos de fluidos a ser alimentados en un reactor de polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado son aquellos que tienen efecto antiincrustante y/o antiestático.

La estabilidad de los reactores de polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado puede verse afectada negativamente por una variedad de factores. Entre otros, la presencia de cargas electroestáticas, puntos calientes y baja fluidez de polímero. Todos estos factores pueden poner en peligro la operación del reactor en sí con suciedad, laminación y en última instancia bloqueo de la válvula de descarga, resultando en un apagado. Esto es cierto para todos los tipos de reactores de polimerización en fase gaseosa, tanto en forma fluidizada, de fluidización rápida y no fluidizada (es decir lechos rellenos móviles).

30 Los agentes antiestáticos se utilizan en procesos para la polimerización de olefinas para evitar la carga electrostática con el fin de reducir la laminación de paredes y la formación de aglomerados de polímero en el reactor de polimerización o en los equipos corriente abajo, tales como los recipientes de desgasificación y recuperación. En el contexto de la polimerización de olefinas, los agentes antiestáticos también se denominan agentes antiincrustantes, auxiliares del proceso de polimerización, inhibidores de la actividad, inhibidores de la productividad o modificadores cinéticos. Los agentes antiestáticos comprenden compuestos que actúan antiestáticamente que tienen grupos funcionales polares tales como grupos ácidos o de éster o grupos hidroxilo o de éter. Ejemplos de compuestos que actúan antiestáticamente son copolímeros de polisulfona, poliaminas poliméricas, polialcoholes, hidroxiésteres de polialcoholes, sales de ácidos alquilariilsulfónicos, polisiloxanos, alcoxiaminas, éteres de poliglicol, etc.

Otro caso donde se requiere una buena distribución en un reactor en fase gaseosa es siempre que debe alimentarse un co-catalizador líquido y una buena dispersión garantizará la homogeneidad requerida del producto.

45 El documento EP 1 083 192 A1 divulga un proceso para una polimerización en fase gaseosa de un polímero usando al menos un monómero olefínico líquido en presencia de un catalizador, donde se agrega directamente al menos un monómero olefínico líquido a un reactor fluidizado en uno o más puntos ubicados entre 5% y 90% de la altura del lecho fluidizado por encima de una placa distribuidora posicionada en la parte inferior o cerca de la parte inferior del reactor por medio de al menos una boquilla o tubo posicionado para sobresalir hacia el lecho fluidizado al menos 2 pulgadas y al menos 20% del radio del reactor.

50 El documento 856 530 A2 divulga un catalizador de polimerización que comprende neodimio soportado un co-catalizador seleccionado de compuestos de alquilo-aluminio. El catalizador se alimenta preferiblemente en el reactor en un punto 20 a 40 por ciento del diámetro de reactor alejado de la pared del reactor y una altura de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 por ciento de la altura del lecho.

55 El documento US-A-6 111 034 divulga la adición de agua a un reactor de polimerización de olefina en fase gaseosa en cantidades mayores a 3 ppmv aumentando así el nivel de gas condensable, facilitando la operación del reactor en un punto de rocío elevado aliviando el fenómeno electrostático en el reactor e inhibiendo la laminación. La punta del tubo de inyección de catalizadores se extiende 3,75 pulgadas desde la pared del reactor hacia el lecho fluidizado a aproximadamente el nivel de 1 pie por encima de la placa distribuidora.

60 Por lo tanto, es deseable proporcionar un método para alimentar un fluido en el lecho de polímero de un reactor de polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado de manera que dicho fluido haga contacto con las partículas de polímero de la manera más uniforme posible.

Compendio de la invención

65 La presente divulgación proporciona un método para alimentar una composición antiestática fluida que comprende

(con respecto al peso total de la composición antiestática):

- 5 (a) del 0,5 al 50 % en peso de un compuesto de fórmula R-OH donde R representa hidrógeno o un grupo alquilo saturado lineal o ramificado que tiene de 1 a 15 átomos de carbono; y
 (b) del 50 al 99,5 % en peso de un compuesto orgánico oligomérico o polimérico que tiene uno o más grupos hidroxilo terminales y una viscosidad a 40 °C de al menos 20 mm²/s (DIN 51562)

10 en un lecho de polímero de un reactor de polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado al introducir una tasa de flujo controlada y continua de la composición antiestática fluida en el lecho de polímero a través de un distribuidor que sobresale en la zona de lecho fluidizado del reactor y que termina con un extremo de descarga posicionado de modo que se cumple la siguiente ecuación:

$$d/D > 0,020$$

15 donde

- d es la distancia del extremo de descarga del distribuidor desde la pared del reactor,
- D es el diámetro del reactor en la zona de lecho fluidizado, y
- 20 • donde se genera una pérdida de carga a través de los orificios apropiados en el distribuidor de modo que un número de Reynolds (Re) de 10000 a 700000.

25 La presente divulgación proporciona además un proceso para la preparación de poliolefinas en presencia de un compuesto antiestático, comprendiendo dicho proceso el paso de alimentar una composición antiestática fluida que comprende (con respecto al peso total de la composición antiestática):

- 30 (a) del 0,5 al 50 % en peso de un compuesto de fórmula R-OH donde R representa hidrógeno o un grupo alquilo saturado lineal o ramificado que tiene de 1 a 15 átomos de carbono; y
 (b) del 50 al 99,5 % en peso de un compuesto orgánico oligomérico o polimérico que tiene uno o más grupos hidroxilo terminales y una viscosidad a 40 °C de al menos 20 mm²/s (DIN 51562).

35 en un lecho de polímero de un reactor de polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado al introducir una tasa de flujo controlada y continua de la composición antiestática fluida en el lecho de polímero a través de un distribuidor que sobresale en la zona de lecho fluidizado del reactor y que termina con un extremo de descarga posicionado de modo que se cumple la siguiente ecuación:

$$d/D > 0,020$$

40 donde

- d es la distancia del extremo de descarga del distribuidor desde la pared del reactor,
- D es el diámetro del reactor en la zona de lecho fluidizado, y
- 45 • donde se genera una pérdida de carga a través de los orificios apropiados en el distribuidor de modo que un número de Reynolds (Re) de 10000 a 700000.

Breve descripción de los dibujos

- 50 La Figura 1 ilustra esquemáticamente un montaje ilustrativo de un reactor de polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado para llevar a cabo el proceso para la preparación de poliolefinas de la presente divulgación sin restringir, sin embargo, la invención a las realizaciones ilustradas en la misma.
 La Figura 2 muestra la superficie interior del reactor después de la ejecución de la polimerización del Ejemplo 1.
 La Figura 3 muestra la superficie interior del reactor después de la ejecución de la polimerización del Ejemplo Comparativo 2.

Descripción detallada de la invención

- 60 Los reactores de polimerización de lecho fluidizado son reactores en los cuales la polimerización ocurre en un lecho de partículas de polímero que se mantiene en un estado fluidizado al alimentarse en gas en el extremo más bajo de un reactor, por ejemplo por debajo de una rejilla de distribución gaseosa que tiene la función de dispersar el flujo de gas y sacando el gas nuevamente en su extremo superior. El gas del reactor se devuelve entonces al extremo inferior al reactor a través de una línea de reciclaje equipada con un compresor y un intercambiador de calor. El gas del reactor circulado es, por ejemplo, una mezcla de las olefinas a ser polimerizadas, gases inertes tales como nitrógeno y/o alcanos inferiores tales como etano, propano, butano, pentano o hexano y opcionalmente un regulador de peso molecular tal como hidrógeno. De acuerdo con una realización, el nitrógeno o propano puede utilizarse como gas

inerte, si es apropiado en combinación con más alcanos inferiores. La velocidad del gas del reactor tiene que ser lo suficientemente alta en primer lugar para fluidizar el lecho mezclado de polímero finamente dividido presente en el tubo que sirve como zona de polimerización y en segundo lugar para retirar el calor de la polimerización de manera efectiva. La polimerización también puede llevarse a cabo en un modo condensado o súper condensado, en el cual parte del gas de reacción circulante se enfría por debajo del punto de rocío y se devuelve al reactor por separado como un líquido y una fase gaseosa o juntos como una mezcla en dos fases a modo de realizar un uso adicional de la entalpía de vaporización para enfriar el gas de reacción.

La presente invención requiere que $d/D > 0,020$; donde d es la distancia del extremo de descarga del distribuidor desde la pared del reactor y D es el diámetro del reactor en la zona de lecho fluidizado.

En algunas realizaciones, se genera una pérdida de carga a través de orificios apropiados en el distribuidor de modo que se alcanza un número de Reynolds (Re) de 20000 a 500000, o de 30000 a 300000.

El fluido es una composición antiestática que comprende (con respecto al peso total de la composición antiestática):

(a) de 0,5 a 50% en peso de un compuesto de fórmula R-OH donde R representa hidrógeno o un grupo alquilo saturado lineal o ramificado que tiene de 1 a 15 átomos de carbono; y

(b) de 50 a 99,5% en peso de un compuesto orgánico oligomérico o polimérico que tiene uno o más grupos hidroxilo terminales y una viscosidad a 40°C de al menos 20 mm²/seg (DIN 51562).

En una realización, el compuesto (a) de fórmula R-OH es agua. De acuerdo con otras realizaciones, el compuesto

(a) de fórmula R-OH es un alcohol seleccionado de metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-nonanol, 1-decanol, undecan-1-ol, dodecan-1-ol, tridecan-1-ol, 1-tetradecanol, pentadecan-1-ol, isobutanol, alcohol isoamílico, 2-metil-1-propanol, alcohol fenético, triptofol, isopropanol, 2-butanol, 2-pentanol, 2-hexanol, 2-heptanol, ciclohexanol, alcohol terc-butílico, alcohol terc-amílico, 2-metil-2-pentanol, 2-metilhexan-2-ol, 2-metilheptan-2-ol, 3-metil-3-pentanol y 3-metiloctan-3-ol.

En algunas realizaciones, el compuesto orgánico oligomérico o polimérico (b) tiene una viscosidad a 40°C (DIN 51562) de 30-2000 mm²/seg o de 50-1500 mm²/seg o de 100-1000 mm²/seg o de 150500 mm²/seg o de 200-400 mm²/seg o de 250-300 mm²/seg o de 260-285 mm²/seg. La viscosidad preferida a 40°C (DIN 51562) del compuesto orgánico oligomérico o polimérico (b) se encuentra en el rango de 260 a 285 mm²/seg.

En algunas realizaciones, el compuesto orgánico oligomérico o polimérico (b) se selecciona de alcoholes, poliéteres, polialcoholes, hidroxiésteres de polialcoholes, éteres de poliglicol, ésteres de poliglicol y derivados de los mismos.

En algunas realizaciones, el compuesto orgánico oligomérico o polimérico (b) es un poliéter y, más específicamente, un polímero derivado de óxido de alquileo que comprende en promedio de 10 a 200 unidades de repetición $-(CH_2-CHR-O)-$, siendo R hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

En algunas realizaciones, todos los grupos terminales del polímero derivado de óxido de alquileo son grupos -OH.

En algunas realizaciones, el polímero derivado de óxido de alquileo es un óxido de copolímero de etileno y de otros óxidos de alquileo aleatorio, y las unidades de repetición $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ derivadas de óxido de etileno y las unidades de repetición $-(CH_2-CHR'-O)_m-$ derivadas de los otros óxidos de alquileo, siendo R' un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, están presentes en una relación $n : m$ en el rango de 6 : 1 a 1 : 1 o en el rango de 5 : 1 a 1.5 : 1 o incluso en el rango de 4 : 1 a 2 : 1.

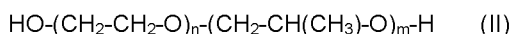
En algunas realizaciones, el polímero derivado de óxido de alquileo es un polímero lineal de la fórmula general (I)

$$HO-(CH_2-CH_2-O)_n-(CH_2-CHR'-O)_m-H \quad (I)$$

donde R' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono o un grupo metilo; n está en el rango de 10 a 180 o de 20 a 100 o de 30 a 50; m está en el rango de 2 a 120 o de 10 a 80 o de 10 a 40; denotando n y m el número promedio de unidades de repetición.

En algunas realizaciones, el polímero derivado de óxido de alquileo es un copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno aleatorio.

En algunas realizaciones, el copolímero de óxido de etileno/óxido de propileno es un copolímero de óxido de etileno/óxido de propileno lineal de la fórmula general (II)



donde n está en el rango de 10 a 180 o de 20 a 100 o de 30 a 50 y m está en el rango de 2 a 120 o de 10 a 80 o de 10 a 40.

Los polímeros derivados de óxido de alquileo para su uso en el proceso de la presente divulgación pueden prepararse haciendo reaccionar el óxido de etileno y los otros óxidos de alquileo, tal como óxido de propileno, con alcoholes polihídricos como dioles, por ejemplo etilenglicol, trioles, por ejemplo glicerol, o polioles tales como, por ejemplo, pentaeritritol. La reacción con dioles resulta en polímeros lineales.

5 En algunas realizaciones, el compuesto orgánico oligomérico o polimérico (b) es soluble en agua. En la presente descripción, "soluble en agua" significa soluble en agua a temperatura ambiente, es decir, a aproximadamente 23°C.

10 De acuerdo con realizaciones de la divulgación, la cantidad de composición antiestática introducida en el reactor de polimerización es de 1 a 5000 ppm en peso o de 10 a 3000 ppm en peso o de 50 a 1000 ppm en peso en referencia al peso de la poliolefina preparada.

15 De acuerdo con realizaciones de la divulgación, la cantidad de componente (a) introducido en el reactor de polimerización es de 1 a 70 ppm en peso o de 1 a 50 ppm en peso o de 2 a 40 ppm en peso o de 2 a 30 ppm en peso o de 3 a 30 ppm en peso o de 3 a 20 ppm en peso en referencia al peso de la poliolefina preparada.

20 De acuerdo con realizaciones de la divulgación, la cantidad de componente (a) en la composición antiestática introducida en el reactor de polimerización es de 0,5 a 50% en peso o de 3 a 30% en peso o de 5 a 15% en peso con respecto al peso total de la composición antiestática.

De acuerdo con realizaciones de la divulgación, la cantidad de componente (a) en la composición antiestática introducida en el reactor de polimerización es de 50 a 99,5% en peso o de 70 a 97% en peso o de 85 a 95% en peso con respecto al peso total de la composición antiestática.

25 En un método de operación, la composición antiestática puede alimentarse en el reactor de polimerización en un flujo de hidrocarburo saturado o insaturado que tiene de 2 a 6 átomos de carbono que, de acuerdo con una realización, puede ser un monómero, tal como propileno, y, de acuerdo con otra realización, un alcano, tal como propano. El monómero y el alcano pueden estar en forma de líquido o gas.

30 De acuerdo con una realización, la composición antiestática y el hidrocarburo se homogenizan a una corta distancia del distribuidor mediante sistemas de mezclado/homogenización/dispersión habituales, tales como mezcladoras estáticas o atomizadores/nebulizadores, para crear una emulsión o niebla de pequeñas gotitas de la fase dispersa antiestática en la fase continua de hidrocarburo.

35 De acuerdo con otra realización, la composición antiestática y el hidrocarburo se homogenizan dentro del distribuidor, por lo cual el distribuidor en sí actúa como un sistema de mezclado/homogenización/dispersión, tal como mezcladora estática o atomizador/nebulizador, para crear una emulsión o niebla de pequeñas gotitas de la fase dispersa antiestática en la fase continua de hidrocarburo.

40 La presente divulgación proporciona un proceso para la polimerización de olefinas, tales como 1-olefinas, es decir, carbohidratos que tienen enlaces dobles terminales, sin limitarse a los mismos. 1-olefinas típicas son 1-alquenos lineales o ramificados que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, en particular 1-alquenos lineales que tienen de 2 a 10 átomos de carbono tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno o 1-alquenos ramificados que tienen de 2 a 10 átomos de carbono tales como 4-metil-1-penteno, dienos conjugados y no conjugados tales como 1,3-butadieno, 1,4-hexadieno o 1,7-octadieno o compuestos vinil-aromáticos tales como estireno o estireno sustituido. También es posible polimerizar mezclas de varias 1-olefinas. Las olefinas que pueden polimerizarse con el proceso de la presente divulgación incluyen aquellas en las que el enlace doble es parte de una estructura cíclica que puede tener uno o más sistemas anulares. Ejemplos son ciclopenteno, norborneno, tetraciclododeceno o metilnorborneno o dienos tales como 5-etilideno-2-norborneno, norbornadieno o etilnorbornadieno. También es posible polimerizar mezclas de dos o más olefinas.

45 De acuerdo con una realización, el proceso puede utilizarse para la homopolimerización o copolimerización de etileno o para la homopolimerización o copolimerización de propileno. De acuerdo con una realización, los comonómeros para su uso en la polimerización de etileno son 1-alquenos que tienen de 3 a 8 átomos de carbono tales como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y/o 1-octeno en una cantidad de hasta 20%p. o de 0,01%p. a 15%p. o de 0,05%p. a 12%p. De acuerdo con otra realización, los comonómeros para su uso en la polimerización de propileno son etileno y/o 1-buteno y/o 1-hexeno en una cantidad de hasta 40%p. o de 0,5%p. a 35%p.

50 El proceso de la presente divulgación permite la preparación de cualquier tipo de polímeros de olefinas comunes. De acuerdo con una realización, los polímeros de olefinas preparados pueden ser polímeros de olefinas de amplio peso molecular y, en particular, polímeros de olefinas multimodales, donde el término multimodal se refiere a la modalidad de la distribución del peso molecular. Tal como se utiliza en la técnica, y también en la presente, multimodal incluirá bimodal. Estos polímeros pueden obtenerse a partir de la polimerización de olefinas en una cascada de dos o más reactores de polimerización o en diferentes zonas de un reactor multizona con distintas condiciones de reacción. De esta forma, la "modalidad" indica cuántas condiciones de polimerización diferentes se utilizaron para preparar la poliolefina, independientemente de si esta modalidad de la distribución del peso molecular puede reconocerse como

máximos separados en una curva de cromatografía de permeación en gel (GPC) o no. Además de la distribución del peso molecular, el polímero de olefina también puede tener una distribución de comonómeros. En una realización, el contenido promedio de comonómeros de cadenas poliméricas con un peso molecular más alto es más alto que el contenido promedio de comonómeros de cadenas poliméricas con un peso molecular más bajo. Sin embargo, también es posible emplear condiciones de reacción idénticas o muy similares en todos los reactores de polimerización de la cascada de reacción y, de esta manera, preparar polímeros de olefinas con un peso molecular estrecho o monomodales.

La polimerización de olefinas puede llevarse a cabo utilizando catalizadores de polimerización de olefinas habitual. Esto significa que la polimerización puede llevarse a cabo usando catalizadores Ziegler-Natta en base a titanio, catalizadores de Phillips en base a óxido de cromo o catalizadores de sitio único. A los efectos de la presente divulgación, los catalizadores de sitio único son catalizadores en base a compuestos de coordinación de metales de transición químicamente uniformes. Más aun, también es posible usar mezclas de dos o más de estos catalizadores para la polimerización de olefinas. Estos catalizadores mezclados pueden designarse catalizadores híbridos.

De acuerdo con una realización, los catalizadores para el proceso de la presente divulgación con catalizadores Ziegler-Natta que comprenden:

(i) un componente catalizador sólido que comprende Mg, Ti, un halógeno y un primer compuesto donador de electrones denominado donador interno,

(ii) un compuesto de alquilaluminio y

(iii) opcionalmente, un segundo compuesto donador de electrones (donador externo).

El componente (i) puede prepararse poniendo en contacto un haluro de magnesio, un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace Ti-halógeno y opcionalmente un compuesto donador de electrones. El haluro de magnesio puede ser $MgCl_2$ en forma activa, que es ampliamente conocido en la literatura de patentes como soporte para los catalizadores Ziegler-Natta. Los compuestos de titanio pueden ser $TiCl_4$ o $TiCl_3$. También pueden utilizarse Ti-haloalcoholatos de fórmula $Ti(OR)_n-yXy$, donde n es la valencia de titanio, y es un número entre 1 y n-1, X es halógeno y R es un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

Los compuestos donadores de electrones para preparar catalizadores de tipo Ziegler son, por ejemplo, alcoholes, glicoles, ésteres, cetonas, amines, amidas, nitrilos, alcoxilanos y éteres alifáticos. Estos compuestos donadores de electrones pueden utilizarse solos o en mezclas con otros compuestos donadores de electrones.

Otros componentes de catalizadores sólidos que pueden utilizarse son aquellos basados en un óxido de cromo soportado en un óxido refractario, tal como sílice, y activados por un tratamiento con calor. Los catalizadores obtenibles a partir de aquellos componentes consisten en trióxido de cromo (VI) químicamente fijado en gel de sílice. Estos catalizadores se producen en condiciones de oxidación mediante calentamiento de geles de sílice que han sido adulterados con sales de cromo(III) (precursor o precatalizador). Durante este tratamiento con calor, el cromo(III) se oxida y convierte en cromo(VI), el cromo(VI) se fija y el grupo hidroxilo del gel de sílice se elimina como agua.

Otros componentes de catalizadores sólidos que pueden utilizarse son catalizadores de un solo sitio soportados en un portador, tal como catalizadores de metalloceno que comprenden:

- al menos un compuesto de metal de transición que contiene al menos un enlace η ; y

- al menos un cocatalizador seleccionado de un alumoxano o un compuesto capaz de formar un catión de alquilmetalloceno.

De acuerdo con las realizaciones de la divulgación, cuando el catalizador incluye un compuesto de alquilaluminio, tal como en catalizadores Ziegler Natta, la relación molar del componente (a) con el componente de alquilaluminio introducido en el reactor de polimerización es de 0,05 a 3 o de 0,1 a 2 o de 0,5 a 1.

Los catalizadores pueden someterse opcionalmente a prepolimerización antes de alimentarse en el reactor de polimerización. En una realización la prepolimerización ocurre en un reactor de bucle. La prepolimerización del sistema catalizador puede llevarse a cabo a una temperatura baja, por ejemplo en un rango de 0°C a 60°C.

El proceso de la presente divulgación puede llevarse a cabo en dos o más reactores en cascada, dando origen a un proceso de polimerización secuencial de múltiples etapas. El reactor en fase gaseosa de lecho fluidizado puede ser precedido y/o seguido por uno o más reactores de polimerización en fase líquida y/o en fase gaseosa.

Ejemplos de reactores en fase líquida son reactores de bucle y reactores continuos de tanque agitado (RCTA). Ejemplos de reactores en fase gaseosa incluyen reactores de lecho fluidizado, reactores de lecho agitado y reactores que tienen dos zonas de polimerización interconectadas como se describe en EP 0782587 y EP 1012195.

Por ejemplo, un reactor de lecho fluidizado puede utilizarse para preparar un primer componente de polímero, que se alimenta sucesivamente en un reactor en fase gaseosa que tiene dos zonas de polimerización interconectadas para preparar un segundo y un tercer componente de polímero. O un primer reactor de lecho fluidizado puede utilizarse para preparar un primer componente de polímero, que se alimenta sucesivamente en un segundo reactor de lecho fluidizado para preparar un segundo componente de polímero y luego en un tercer lecho fluidizado para preparar un tercer componente de polímero. Por consiguiente, puede obtenerse un polímero de olefina dotado de una distribución de peso molecular multimodal, así como un copolímero de olefina que comprende dos o más componentes que tienen un contenido de comonómero diferente.

Los reactores de polimerización en fase gaseosa que no son reactores en fase gaseosa de lecho fluidizado pueden ser, por ejemplo, reactor de agitación horizontal o vertical o reactores de circulación multizona.

Los reactores de circulación multizona son reactores en fase gaseosa en los cuales dos zonas de polimerización están unidas a otra y el polímero se pasa alternativamente una pluralidad de veces a través de estas dos zonas. Dichos reactores, por ejemplo, descritos en WO 97/04015 A1 y WO 00/02929 A1 y que tienen dos zonas de polimerización interconectadas, un tubo ascendente, en el cual las partículas de polímero en crecimiento fluyen hacia arriba bajo rápida fluidización o condiciones de transporte y un tubo descendente, en el cual las partículas de polímero en crecimiento fluyen en una forma densificada bajo la acción de gravedad. Las partículas de polímero que salen del tubo ascendente ingresan al tubo descendente y las partículas de polímero que salen del tubo descendente se reintroducen en el tubo ascendente, estableciendo así una circulación del polímero entre las dos zonas de polimerización y el polímero se pasa alternativamente una pluralidad de veces a través de estas dos zonas. También es posible operar las dos zonas de polimerización de un reactor de circulación multizona con diferentes condiciones de polimerización al establecer diferentes condiciones de polimerización en su tubo ascendente y su tubo descendente. A estos efectos, puede evitarse que la mezcla gaseosa que sale del tubo ascendente y que arrastra las partículas de polímero ingrese parcialmente o totalmente al tubo descendente. Esto puede lograrse por ejemplo al alimentar un fluido de barrera en forma de una mezcla de gas y/o líquido en el tubo descendente, en la parte superior del mismo de acuerdo con una realización. El fluido de barrera debe tener una composición apropiada, diferente de la de la mezcla gaseosa presente en el tubo ascendente. La cantidad de fluido de barrera agregado puede ajustarse de manera que se genera un flujo hacia arriba de gas contracorriente al flujo de las partículas de polímero, particularmente en la parte superior del mismo, actuando como una barrera para la mezcla gaseosa arrastrada entre las partículas que surgen del tubo ascendente. De esta manera es posible obtener dos zonas de composición gaseosa diferente en un reactor de circulación multizona. Más aun, también es posible introducir monómeros de recarga, comonómeros, regulador de peso molecular tal como hidrógeno y/o fluidos inertes en cualquier punto del tubo descendente, por debajo del punto de alimentación de barrera de acuerdo con una realización. Por lo tanto, también es posible crear fácilmente diversas concentraciones de monómero, comonómero e hidrógeno a lo largo del tubo descendente que resultan en una diferenciación adicional de las condiciones de polimerización.

En un proceso de polimerización en fase gaseosa, los polímeros sólidos se obtienen a partir de una fase gaseosa del monómero o los monómeros. Dichas polimerizaciones en fase gaseosa pueden llevarse a cabo a presiones de 0,1 a 20 MPa o de 0,5 a 10 MPa o de 1,0 a 5 MPa y temperaturas de polimerización de 40 a 150°C o de 65 a 125°C.

Un reactor de polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado, que representa una realización de la divulgación, se describirá ahora a continuación en detalle con referencia a la Figura 1 adjunta, que es una representación diagramática y debe considerarse ilustrativa y no limitativa del alcance de la invención.

En esta realización, esquemáticamente, un componente catalizador sólido 1, una corriente 2 que contiene el cocatalizador y un compuesto donador externo, opcionalmente en presencia de propileno, se alimentan a un recipiente de contacto previo 3 junto con un diluyente, tal como propano.

El sistema catalizador obtenido se alimenta continuamente a través de la línea 4 a un reactor de prepolimerización de bucle 5 y simultáneamente se alimenta propileno líquido al reactor 5 a través de la línea 6, opcionalmente junto con un alcano, tal como propano.

El sistema catalizador prepolimerizado descargado del reactor de bucle 5 se alimenta a través de la línea 7 a un reactor de lecho fluidizado 8.

El reactor de lecho fluidizado 8 de la Fig. 1 comprende un lecho fluidizado 9 de partículas de polímero crecientes, una placa de fluidización 10 y una zona de reducción de velocidad 11. La zona de reducción de velocidad 11 es en general de un diámetro mayor en comparación con el diámetro de la porción de lecho fluidizado del reactor. La corriente gaseosa que sale de la parte superior de la zona de reducción de velocidad 11 se transfiere a través de la línea de reciclaje 12 a un compresor 13 y luego a un intercambiador de calor 14. La línea de reciclaje 12 está equipada con una línea 15 para alimentar propileno, hidrógeno, gases inertes y opcionalmente comonómeros. Al pasar a través del intercambiador de calor 14, la corriente gaseosa se enfría y luego se alimenta a la parte inferior del reactor de lecho fluidizado 8. De esta manera el gas que fluye hacia arriba de manera continua mantiene el lecho de partículas de polímero en condiciones de fluidización.

El polímero obtenido en el reactor 8 se descarga de la parte inferior del lecho fluidizado 9 y se alimenta a través de la línea 16 a un separador de sólido/gas 17. Dicha mezcla gaseosa se alimenta de vuelta a la línea de reciclaje 12 a través de la línea 18, mientras que el polímero separado se alimenta a través de la línea 19 a las siguientes secciones de la planta.

La composición antiestática puede agregarse al reactor de lecho fluidizado 8 mediante la línea 20 a través de un distribuidor 21 que sobresale hacia la zona de lecho fluidizado 9 del reactor. Adicionalmente, puede agregarse a través de un punto de inyección 22 en la línea 7 que sale desde el reactor de prepolymerización 5 e ingresa al reactor de lecho fluidizado 8.

De acuerdo con una realización, los procesos de polimerización en fase gaseosa de acuerdo con la presente divulgación se llevan a cabo en presencia de un alcano que tiene de 3 a 5 átomos de carbono como diluyente de polimerización, por ejemplo, en presencia de propano.

El proceso de la presente divulgación proporciona una posibilidad para preparar un polímero de olefina por polimerización de fase gaseosa en un reactor de polimerización en el cual la formación de aglomerados de polímero en los reactores de polimerización y fluctuaciones en la dinámica del fluido del reactor se previene o reduce considerablemente. Debido a los electroestáticos reducidos, se reduce la tendencia de las partículas de polímero de olefina de pegarse a las paredes del reactor. Esto no reduce solamente el riesgo de formar trozos o laminación de paredes, que la mayoría de las veces conduce a un apagado inevitable del reactor de polimerización debido a la obstrucción de la línea de descarga, sino que también mejora la dinámica del fluido del reactor y evita sus fluctuaciones.

Usar una composición antiestática no solo resulta en un proceso para la polimerización de olefinas que es simple de llevar a cabo, sino que el proceso de polimerización tiene también una buena operabilidad. Esto significa que la tendencia para formar depósitos de polímero en la pared del reactor, es decir incrustaciones en el reactor, para formar grumos y para formar partículas finas, es decir para formar partículas de poliolefina muy pequeñas, se reduce. Más aun, la actividad del catalizador se mejora o al menos no se altera y las propiedades del producto de las poliolefinas preparadas no se deterioran.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la presente invención sin ningún efecto limitante.

Métodos de prueba

Tasa de flujo de fusión (MFR "L")

Determinada de acuerdo con ISO 1133 (230°C, 2,16 Kg)

Contenido de etileno en copolímeros

El contenido del comonomero de etileno se determinó por espectroscopía infrarroja al recoger el espectro IR de la muestra con respecto a un fondo de aire con un espectrómetro de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR). Los parámetros de adquisición de datos del instrumento fueron:

- tiempo de purga: 30 segundos mínimo
- tiempo de recolección: 3 minutos mínimo
- apodización: Happ-Genzel
- resolución: 2 cm⁻¹.

Preparación de la muestra - Al utilizar una prensa hidráulica, se obtuvo una lámina gruesa al prensar aproximadamente 1g de muestra entre dos láminas de aluminio. Se cortó una pequeña porción de esta lámina para moldear una película. El espesor de la película recomendado varía entre 0,02 y 0,05 cm (8 - 20 mils). La temperatura de prensado fue de 180±10°C (356°F) y aproximadamente 10 kg/cm² (142,2 PSI) de presión durante aproximadamente un minuto. Se liberó la presión, se retiró la muestra de la prensa y se enfrió a temperatura ambiente.

El espectro de la muestra de película prensada se registró en absorbancia con respecto a los números de onda (cm⁻¹). Las siguientes mediciones se utilizaron para calcular el contenido de etileno:

- Área (At) de la combinación de las bandas de absorción entre 4482 y 3950 cm⁻¹, utilizadas para la normalización espectrométrica del espesor de la película;

- Área (AC2) de la banda de absorción entre 750-700 cm⁻¹ después de dos sustracciones espectroscópicas consecutivas apropiadas de un espectro de polipropileno no aditivado isotáctico y después de un espectro de referencia de un copolímero aleatorio de etileno-propileno en el rango de 800-690 cm⁻¹;

5 - Altura (DC4) de la banda de absorción a 769 cm⁻¹ (valor máximo), después de dos sustracciones espectroscópicas consecutivas apropiadas de un espectro de polipropileno no aditivado isotáctico y después de un espectro de referencia de un copolímero aleatorio de etileno-propileno en el rango de 800-690 cm⁻¹.

10 A modo de calcular el contenido de etileno, se necesita una línea derecha de calibración para el etileno obtenido al utilizar muestras de una cantidad conocida de etileno y se obtuvo al representar AC2/At con respecto al porcentaje molar de etileno (%C2m). La pendiente GC2 se calculó a partir de una regresión lineal.

15 Se registraron los espectros de las muestras desconocidas y después se calcularon (At), (AC2) y (DC4) de la muestra desconocida. Se obtuvo el contenido de etileno por peso del contenido de etileno (% de fracción molar C2m) de la muestra calculada de la siguiente manera:

$$\%C2m = \frac{1}{Gc2} \cdot \frac{Ac2}{At}$$

20 Solubles en xileno (XS)

Se determinaron de la siguiente manera: 2,5 g de polímero y 250 ml de xileno se introdujeron en un matraz de vidrio equipado con un refrigerador y un agitador magnético. La temperatura se aumentó en 30 minutos hasta el punto de ebullición del disolvente. La solución clara obtenida de este modo se mantuvo entonces bajo reflujo y se agitó durante 25 30 minutos adicionales. El matraz cerrado se mantuvo entonces en un baño de agua termostático a 25°C durante 30 minutos. El sólido formado de este modo se filtró en papel de rápida filtración. Se vertieron 100 ml del líquido filtrado en un recipiente de aluminio previamente pesado, que se calentó en una placa de calentamiento bajo flujo de nitrógeno, para retirar el disolvente mediante evaporación. El recipiente se mantuvo entonces en un horno a 80°C al vacío hasta que se obtuvo un peso constante. Se calcula entonces el porcentaje en peso del polímero soluble en xileno a 30 temperatura ambiente.

Ejemplo 1

35 Preparación del componente catalizador sólido Ziegler-Natta

Una cantidad inicial de aducto MgCl₂·2,8C₂H₅OH microesferoidal se preparó de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 2 del documento WO98/44009, pero operando a gran escala. El aducto obtenido de este modo luego se desalcoholizó parcialmente en un flujo de nitrógeno hasta que el contenido de alcohol alcanzó el valor de 50%p. en base al peso total del aducto.

40 Se introdujeron 300 ml de TiCl₄ a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno en un matraz de fondo redondo de 500 ml, equipado con un agitador mecánico, enfriador y termómetro. Después de enfriar hasta 0°C, mientras se agitaba, se agregó secuencialmente en el matraz diisobutilfitalato (donador interno) y 9,0 g del aducto preparado como se describió anteriormente. La cantidad de donador interno agregado fue tal de modo de cumplir con una relación molar de Mg/donador de 8. La temperatura se aumentó hasta 100°C y se mantuvo durante 2 horas. Posteriormente, 45 la agitación se detuvo, el producto sólido se dejó asentar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón a 100°C. Después de retirar el sobrenadante se agregó TiCl₄ nuevo adicional para alcanzar nuevamente el volumen de líquido inicial. La mezcla se calentó entonces a 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. La agitación se detuvo nuevamente, el sólido se dejó asentar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón. El sólido se lavó con hexano 50 anhidro seis veces en un gradiente de temperatura descendente hasta alcanzar 60°C y una vez a temperatura ambiente. Luego, el sólido obtenido se secó al vacío y se analizó.

Activación y prepolimerización del catalizador

55 Antes de introducirlo en los reactores de polimerización, el componente catalizador sólido preparado como se describió anteriormente se puso en contacto con aluminio-trietilo (TEAL) y con dicitlopentil-dimetoxisilano (donador D) en las condiciones indicadas en la Tabla 1.

60 El catalizador activado descargado del recipiente de activación se alimentó continuamente, junto con propileno líquido, en un reactor de bucle de prepolimerización operado a una temperatura de 20°C y un tiempo de residencia de 7 minutos.

Polimerización

La ejecución de la polimerización se llevó a cabo de modo continuo en un reactor en fase gaseosa de lecho fluidizado como se ilustra en la Figura 1 que tiene un diámetro de 40 cm en la zona de lecho fluidizado. El catalizador prepolimerizado se descargó del reactor de prepolimerización y se alimentó continuamente a un reactor en fase gaseosa de lecho fluidizado donde se preparó un copolímero de etileno-propileno. Se alimentaron propileno, etileno e hidrógeno líquidos como reguladores del peso molecular al reactor 8 a través de la línea 15 hacia la línea de reciclaje 12.

Una composición antiestática que comprende 7 %p de agua y 93 %p de Polyglykol PE-K 270 comercializada por Clariant se alimentó en el lecho de polímero parcialmente a través de un punto de inyección 22 en la línea 7 que sale del reactor de prepolimerización 5 e ingresa al reactor de lecho fluidizado 8 y parcialmente a través de un distribuidor 21 que sobresale hacia la zona de lecho fluidizado 9 y que termina con un extremo de descarga posicionado a 10 cm desde la pared del reactor. La tasa de flujo de la alimentación de la composición antiestática fue tal de modo de obtener en el polímero las cantidades de antiestático indicadas en la Tabla 1 y se dividió 50/50 entre los dos puntos de inyección. La fase gaseosa (propileno, etileno e hidrógeno) se analizó continuamente a través de cromatografía gaseosa. Al final de la ejecución el polvo se descargó y se secó bajo un flujo de nitrógeno.

Las principales condiciones de polimerización y características de polímero se indican en la Tabla 1 junto con el efecto de la composición antiestática.

La composición antiestática resultó ser efectiva. Además, la inspección visual de la superficie del reactor (Figura 2) mostró que su pared estaba limpia, a saber, no había formación de laminación o adhesión de partículas de polímero. La adición de la composición antiestática aseguró una operación muy estable de la planta para la duración del ensayo, como se demuestra mediante la ausencia de problemas en la descarga del reactor. Además, la presencia del agente antiestático no afectó negativamente la actividad del catalizador.

Ejemplo 2C (comparativo)

Preparación del componente catalizador sólido Ziegler-Natta

Preparado de acuerdo con el ejemplo 1 del documento EP 728770 con la diferencia que el diámetro de las partículas de aducto esférico fue 60 micras.

Activación catalítica, prepolimerización y polimerización

El Ejemplo 1 se repitió con leves diferencias de condición indicadas en la Tabla 1 y con la diferencia adicional de que la composición antiestática se alimentó en el lecho de polímero solo a través del punto de inyección 22 en la línea 7 que sale del reactor de prepolimerización 5. En este caso, el efecto antiestático fue más bajo, como se indica en la Tabla 1 a continuación. La inspección visual de la superficie del reactor (Figura 3) mostró que se encontró muy sucia.

Tabla 1

Ejemplo	1	2C
Precontacto		
Temperatura (°C)	20	20
Tiempo de residencia (min)	10	10
TEAL/catalizador (g/g)	4	4
Relación TEAL/donador (g/g)	4	10
Prepolimerización		
Temperatura (°C)	20	20
Tiempo de residencia (min)	35	35
Reactor en fase gaseosa		
Temperatura (°C)	70	70
Presión (barg)	17	18
Tiempo de residencia (min)	50	58
C ₂ / C ₂ + C ₃ (mol/mol)	0,027	0,026
H ₂ / C ₃ (mol/mol)	0,006	0,004
Rendimiento (kg/g)	4600	2500
Composición antiestática (ppm p)	135	140
Análisis del polímero		
MFR "L" (dg/min)	1,8	6,8
Contenido de etileno (%p)	3,4	3,2
Solubles en xileno (%p)	4,2	5,5
Efecto de composición antiestática		
Superficie del reactor	Limpia	sucia

ES 2 864 133 T5

(continuación)

Efecto de composición antiestática		
Operabilidad	Estable	Inestable
Notas: C ₂ = etileno; C ₃ = propileno; H ₂ = hidrógeno; División = cantidad de polímero preparado en el reactor involucrado haciendo referencia al peso total; Rendimiento = cantidad de polímero obtenido por cantidad de catalizador alimentado a la polimerización		

REIVINDICACIONES

1. Un método para alimentar una composición antiestática que comprende (con respecto al peso total de la composición antiestática):

- (a) del 0,5 al 50 % en peso de un compuesto de fórmula R-OH donde R representa hidrógeno o un grupo alquilo saturado lineal o ramificado que tiene de 1 a 15 átomos de carbono; y
- (b) del 50 al 99,5 % en peso de un compuesto orgánico oligomérico o polimérico que tiene uno o más grupos hidroxilo terminales y una viscosidad a 40 °C de al menos 20 mm²/s (DIN 51562)

en un lecho de polímero de un reactor de polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado, comprendiendo el método introducir una tasa de flujo controlada y continua de la composición antiestática fluida en el lecho de polímero a través de un distribuidor que sobresale en la zona de lecho fluidizado del reactor y que termina con un extremo de descarga posicionado de modo que se cumple la siguiente ecuación:

$$d/D > 0,020$$

donde:

- d es la distancia del extremo de descarga del distribuidor desde la pared del reactor y D es el diámetro del reactor en la zona de lecho fluidizado; y
- se genera una pérdida de carga a través de los orificios apropiados en el distribuidor de modo que se alcanza un número de Reynolds (Re) de 10000 a 700000.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende alimentar la composición antiestática o componentes individuales de la misma al reactor de polimerización en un flujo de hidrocarburo saturado o insaturado que tiene de 2 a 6 átomos de carbono.

3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde el compuesto (a) de fórmula R-OH es agua.

4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el compuesto orgánico oligomérico o polimérico (b) es un polímero derivado de óxido de alquileo que comprende en promedio de 10 a 200 unidades de repetición $-(CH_2-CHR-O)-$, siendo R hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la cantidad de componente (a) en la composición antiestática introducida en el reactor de polimerización es de 0,5 a 50% en peso con respecto al peso total de la composición antiestática, y la cantidad de componente (b) en la composición antiestática introducida en el reactor de polimerización es de 50 a 99,5 % en peso con respecto al peso total de composición antiestática.

6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende homogeneizar dentro del distribuidor la composición antiestática o los componentes y el hidrocarburo.

7. Un proceso para la preparación de poliolefinas en presencia de un compuesto antiestático que comprende el paso de alimentar una composición antiestática fluida que comprende (con respecto al peso total de la composición antiestática):

- (a) del 0,5 al 50 % en peso de un compuesto de fórmula R-OH donde R representa hidrógeno o un grupo alquilo saturado lineal o ramificado que tiene de 1 a 15 átomos de carbono; y
- (b) del 50 al 99,5 % en peso de un compuesto orgánico oligomérico o polimérico que tiene uno o más grupos hidroxilo terminales y una viscosidad a 40 °C de al menos 20 mm²/s (DIN 51562)

en un lecho de polímero de un reactor de polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado al introducir una tasa de flujo controlada y continua de la composición antiestática fluida en el lecho de polímero a través de un distribuidor que sobresale en la zona de lecho fluidizado del reactor y que termina con un extremo de descarga posicionado de modo que se cumple la siguiente ecuación:

$$d/D > 0,020$$

donde:

- d es la distancia del extremo de descarga del distribuidor desde la pared del reactor y D es el diámetro del reactor en la zona de lecho fluidizado; y
- se genera una pérdida de carga a través de los orificios apropiados en el distribuidor de modo que se alcanza un número de Reynolds (Re) de 10000 a 700000.

8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, donde se usa un catalizador Ziegler-Natta que comprende:

- 5
- (i) un componente catalizador sólido que comprende Mg, Ti, un halógeno y un primer compuesto donador de electrones denominado donador interno,
 - (ii) un compuesto de alquilaluminio y
 - (iii) opcionalmente, un segundo compuesto donador de electrones denominado donador externo.

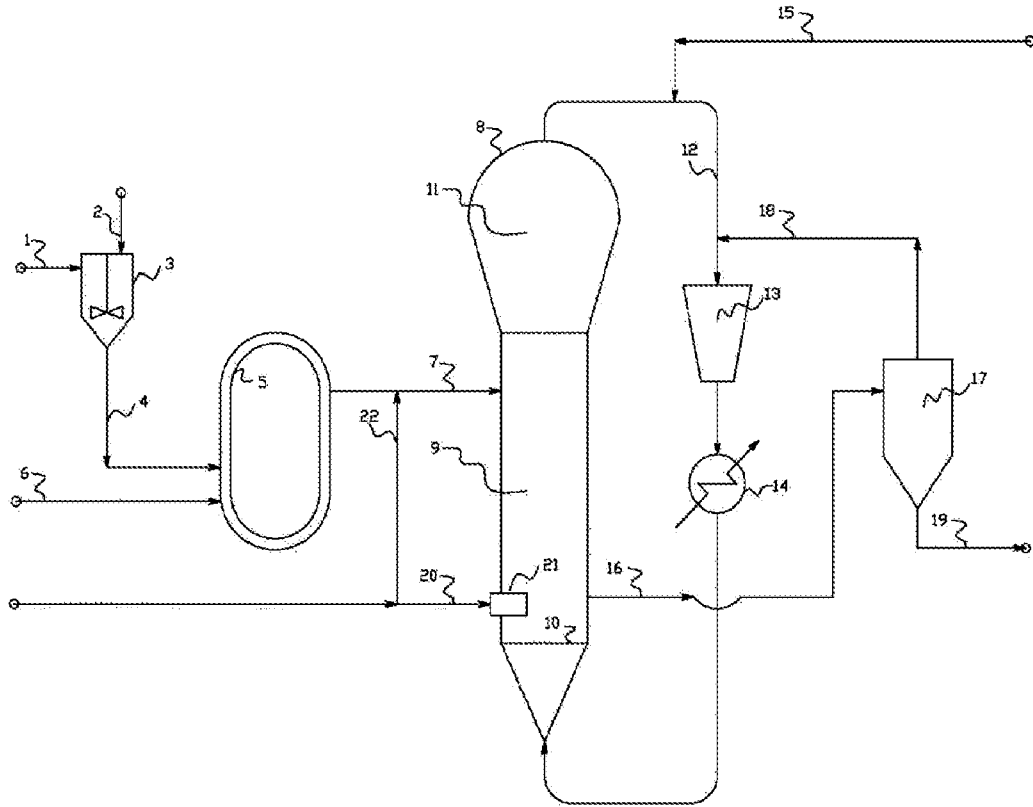


Fig. 1

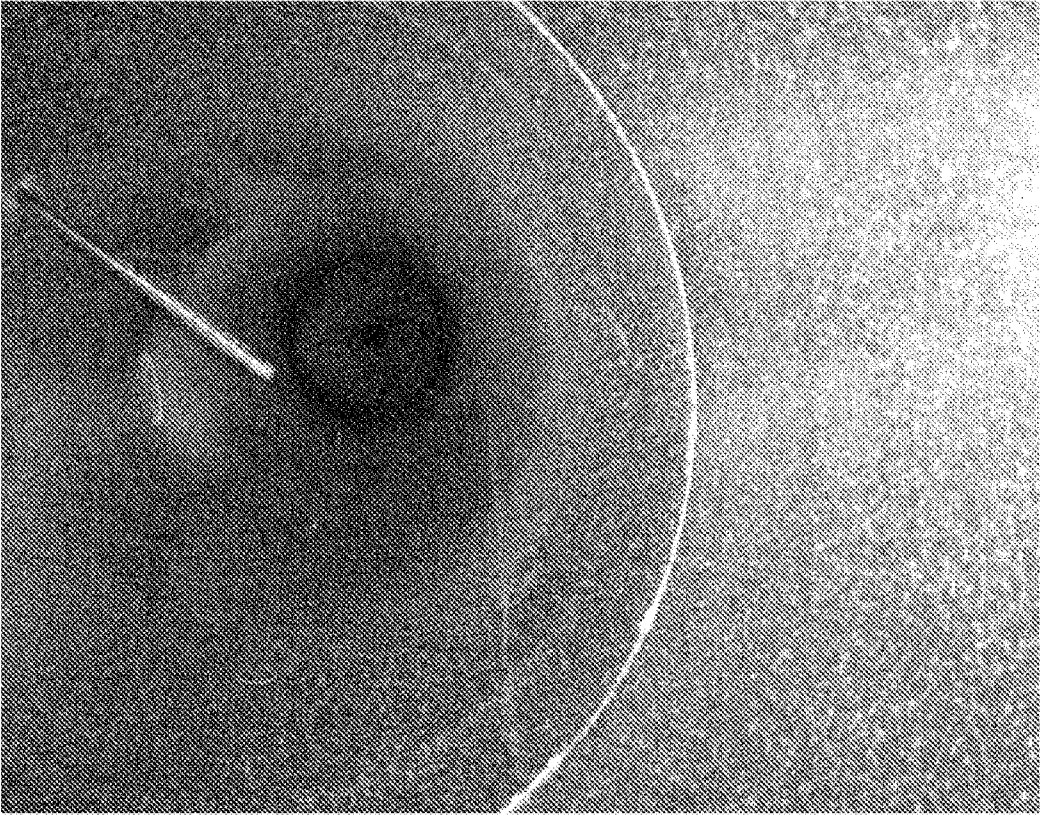


Fig. 2

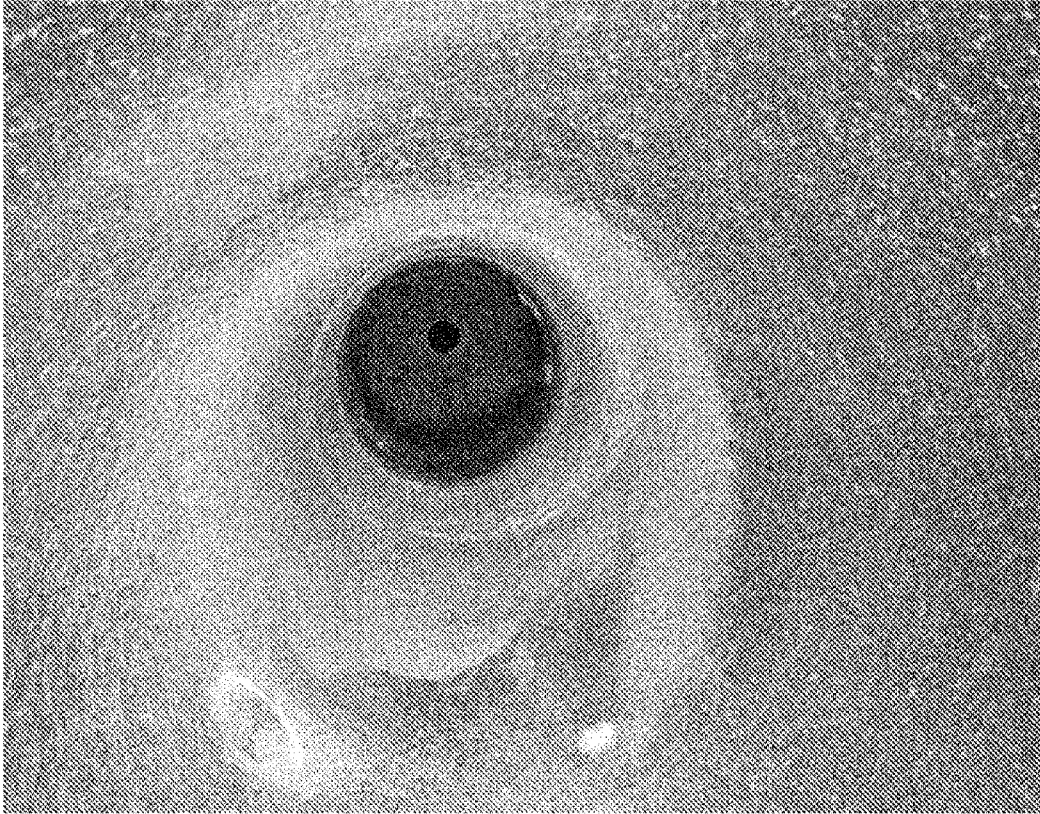


Fig. 3