



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 314 944**

51 Int. Cl.:
C08F 2/00 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06804297 .7**
96 Fecha de presentación : **02.10.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1931714**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.06.2008**

54 Título: **Procedimiento para la polimerización en fase gaseosa para conseguir una densidad de partículas elevada.**

30 Prioridad: **04.10.2005 US 243406**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2009

73 Titular/es: **Univation Technologies, L.L.C.**
5555 San Felipe, Suite 1950
Houston, Texas 77056, US

72 Inventor/es: **Cai, Ping y**
Matthews, William, A.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 314 944 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

Procedimiento para la polimerización en fase gaseosa para conseguir una densidad de partículas elevada.

5 Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

La presente invención se refiere generalmente a un procedimiento para la fabricación de poliolefinas en reactores de polimerización de lecho fluidizado en fase gas.

Técnica anterior

Los reactores de lecho fluidizado en fase gas para la producción de polímeros de olefinas se conocen bien en la técnica. Los procedimientos en fase gas permiten con éxito la producción de un vasto conjunto de polímeros, mientras que reducen los requerimientos de energía y la inversión de capital requerida para operar los procedimientos en fase gas en comparación con los otros procedimientos de polimerización.

Los procedimientos de polimerización en fase gas operan típicamente haciendo pasar un ciclo continuo de una corriente gaseosa a través del reactor. Generalmente, la corriente contiene uno o más monómeros. La corriente se hace pasar de manera continua a través del lecho fluidizado bajo las condiciones de reacción en la presencia de al menos uno de ellos. La corriente se retira del lecho fluidizado y se recicla de vuelta al reactor. Simultáneamente, los productos de polímero se retiran del reactor y se añade monómero adicional a la corriente para reemplazar el monómero polimerizado. En las polimerizaciones en lecho fluidizado de fase gas, los productos de polímero se descargan del reactor en una forma granular. En comparación con los productos polímeros de otros tipos de reactores (por ejemplo, el reactor en suspensión, el reactor en disolución), las partículas granulares secas permiten ventajosamente el flujo y transporte fácil, sin necesidad de separar los disolventes y/o los catalizadores.

Mediante el flujo de manera continua de la corriente de monómeros a través del reactor bajo condiciones de reacción exponiendo de este modo los monómeros a los catalizadores presentes en el reactor, se produce la polimerización de los monómeros. Los productos de polímero se obtienen a partir de la formación de "grupos de micro-partículas" en los sitios de activación de las partículas de catalizador. A medida que se desarrollan los grupos de micro-partículas, a menudo existen espacios presentes entre los grupos. Estos espacios dan lugar a huecos de espacio en las partículas granulares de polímero a medida que los grupos de micro-partículas crecen y se desarrollan en la forma de "macro-partículas" de polímero granulares. Por ejemplo, en las partículas de polietileno preparado en un reactor de fase gas, puede existir a menudo un hueco de 10 a 25 por ciento en volumen.

El tamaño de los huecos en una partícula de polímero granular puede depender parcialmente de la actividad de los catalizadores en el reactor de lecho fluido. Una parada repentina de la actividad catalítica puede contribuir a la existencia de huecos. Dicha parada se puede producir por ejemplo como consecuencia de un aumento de la temperatura de tal manera que la temperatura exceda la temperatura umbral del catalizador para su actividad. Dicho calor se puede generar a partir del procedimiento de polimerización en sí mismo. La separación de manera inadecuada de este calor generado a partir del procedimiento de polimerización puede dar lugar además a la aparición de gradientes de temperatura dentro de la partícula de polímero en crecimiento. Véase S. Floyd, y colaboradores, "Polimerization of Olefins through Heterogeneous Catalysis. III. Polymer Particle Modelling with an Analysis of Intraparticle Heat and Mass Transfer Effects", J. App. Polymer Sci, volumen 32, 2935-60 (1986). W. H. Rat y colaboradores, "Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysis X: Modelling of Particle Growth and Morphology", J. App. Polymer Sci, volumen 44, 1389-1414 (1992) muestra también que el elevado calor y la resistencia a la transferencia de masa puede dar lugar a huecos internos más elevados dentro de las partículas de polímero granulares. El sobrecalentamiento significativo de la partícula de polímero se ha sugerido también de manera hipotética como una causa de los problemas de adherencia y de aglomeración de las partículas en las polimerizaciones en fase gas. Otras referencias anteriores incluyen la Patente de EE.UU. N° 4.508.842.

La existencia de los huecos en el polímero necesita a menudo que los gránulos de polímero experimenten un procedimiento de granulación con consumo elevado de energía, por medio del cual las partículas granulares se funden para producir gránulos que tienen una densidad similar a la densidad del polímero y un tamaño deseado. Cuando no existen huecos en los gránulos de polímero, la densidad de los gránulos será idéntica a la densidad del polímero. Dichos gránulos son deseados a menudo por los clientes ya que ellos permiten una mayor eficacia en el transporte y en su manejo. El procedimiento de granulación, sin embargo, contribuye de manera significativa a los costes de fabricación y de operación.

Cuando la densidad de la partícula granular de los gránulos de polímero descargados del reactor es relativamente similar a la densidad del polímero, se puede eliminar el procedimiento de granulación. Las partículas granulares que se descargan con el tamaño de partícula y/o la distribución del tamaño de partícula adecuados se pueden suministrar directamente a los clientes después de purgar fuera los hidrocarburos residuales.

La minimización del espacio de huecos y así la maximización de la densidad a granel o de la densidad de partícula granular puede permitir un incremento en la carga del reactor, en cuyo caso un reactor dado sería equivalente a un

reactor más grande que tiene una capacidad de producción más elevada, con menos costes y tiempo asociados con un procedimiento de granulación que se puede bien mejorar o bien eliminar. De acuerdo con esto, existe una necesidad de un procedimiento de polimerización mediante el cual se pueden conseguir partículas de polímero que tienen un hueco inferior y una densidad de partícula granular más elevada.

5

Sumario de la invención

En un aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento que implica hacer pasar una corriente gaseosa que comprende al menos un monómero a través de un reactor de lecho fluidizado en la presencia de al menos un catalizador para formar un producto polimérico que tiene una primera densidad de partícula granular de menos de o igual a aproximadamente 850 Kg./m³, poner en contacto el producto polimérico con al menos un agente de promoción de la densidad de partícula para incrementar la densidad de partícula granular del producto polimérico en al menos un 2%, retirar el producto polimérico que tiene una densidad de partícula granular incrementada y una corriente de reciclo compuesta de los monómeros sin reaccionar, y enfriar y volver a introducir la corriente de reciclo dentro del reactor de lecho fluidizado con suficiente monómero adicional para reemplazar el monómero polimerizado y retirarlo como el producto polimérico.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento que implica la polimerización de olefinas en el reactor de lecho fluidizado para formar olefinas polimerizadas que tienen una primera densidad de partícula granular de menos de o igual a aproximadamente 850 Kg./m³, añadir al menos un agente de promoción de la densidad de partícula al reactor de lecho fluidizado para incrementar la densidad de partícula granular de las olefinas polimerizadas en al menos un 2%, y aislar las olefinas polimerizadas que tienen una densidad de partícula granular superior a o igual a una densidad de partícula granular previamente determinada.

En todavía otro aspecto, la presente invención se refiere a un polímero producido mediante un procedimiento que implica hacer pasar una corriente gaseosa que comprende al menos un monómero a través de un reactor de lecho fluidizado en la presencia de al menos un catalizador para formar un producto polimérico que tiene una primera densidad de partícula granular de menos de o igual a aproximadamente 850 Kg./m³, poner en contacto el producto polimérico con al menos un agente promotor de la densidad de partícula para incrementar la densidad de partícula granular del producto polimérico en al menos un 2%, retirar el producto polimérico que tiene una densidad de partícula granular incrementada y una corriente de reciclo compuesta de los monómeros sin reaccionar, y enfriar y volver a introducir la corriente de reciclo dentro del reactor de lecho fluidizado con suficiente monómero adicional para reemplazar el monómero polimerizado y retirarlo como el producto polimérico.

Otros aspectos y ventajas de la invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción y de las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una ilustración esquemática de un reactor de lecho fluidizado.

La Figura 2 ilustra un mecanismo de crecimiento de la partícula de polímero en los reactores de polimerización.

Descripción detallada

En un aspecto, las realizaciones de la invención se refieren a procedimientos para la producción de un polímero. En particular, las realizaciones de la invención se refieren a procedimientos para controlar la densidad de partícula granular de las partículas de polímero en una polimerización en fase gas.

En referencia a la Figura 1, se muestra un reactor de lecho fluidizado, que se puede usar en las polimerizaciones en fase gas. El reactor de lecho fluidizado 10 incluye una zona de reacción 11 y una zona de reducción de la velocidad 12. La zona de reacción 11 incluye un lecho fluidizado que comprende partículas de polímero crecientes, partículas de polímero formadas, y pequeñas cantidades de catalizador, fluidizados mediante el flujo continuo de una corriente de reciclo o medio de fluidización 13. La corriente de reciclo 13 de los componentes gaseosos puede incluir tanto la alimentación de nuevo aporte como la del fluido reciclado a través del reactor de lecho fluidizado 10. La corriente de reciclo entra en el reactor de lecho fluidizado 10 a través de la placa de distribución 14 en el fondo de la zona de reacción 11. La placa de distribución 14 contribuye a la distribución uniforme de la corriente de reciclo 13 y puede soportar también las partículas sólidas del lecho fluidizado. La fluidización del lecho fluidizado en la zona de reacción 11 se produce a partir de la velocidad elevada a la que la corriente de reciclo 13 fluye dentro y a través del reactor de lecho fluidizado 10, típicamente del orden de 50 veces la velocidad de alimentación de cualquier alimentación de nuevo aporte. La elevada velocidad de la corriente de reciclo 13 permite la velocidad superficial del gas necesaria para suspender y mezclar el lecho fluidizado en la zona de reacción 11 en un estado fluidizado.

La corriente de reciclo 13 se hace pasar hacia arriba a través de la zona de reacción 11, absorbiendo el calor generado por el procedimiento de polimerización. La parte de la corriente de reciclo 13 que no reacciona en la zona de reacción 11 dejará la zona de reacción 11 y pasa a través de la zona de reducción de la velocidad 12. En la zona de reducción de la velocidad 12, la mayor parte de las partículas de polímero arrastradas dentro de la corriente de reciclo 13 caerán abajo de vuelta a la zona de reacción 11, reduciendo de este modo la cantidad de partículas de

ES 2 314 944 T3

polímero que pueden salir del reactor de lecho fluidizado 10 con la corriente de reciclo 13. Una vez que la corriente de reciclo 13 fluye fuera de la zona de reducción de la velocidad 12, ella se comprime mediante el compresor 15. Un analizador de gas 17 analizará las muestras de la corriente de reciclo 13, con anterioridad a su retorno al reactor de lecho fluidizado 10, para controlar la composición de la corriente de reciclo y determinar cualquier cantidad de alimentación de nuevo aporte necesaria para mantener una composición determinada previamente. El analizador de gas 17 típicamente analiza las muestras con anterioridad a que la corriente de reciclo 13 se haga pasar a través de un cambiador de calor 16. Después de la compresión, la corriente de reciclo 13 fluye a través del cambiador de calor 16 para separar el calor generado por el procedimiento de polimerización y enfriar la corriente de reciclo 13.

10 Cuando un flujo continuo de monómeros de olefinas en la corriente de reciclo 13 se expone a los catalizadores presentes en el reactor de lecho fluidizado 10, se produce la polimerización de los monómeros. Un mecanismo del crecimiento de la partícula de polímero en un reactor de lecho fluidizado 10 se muestra en la Figura 2. Cuando un catalizador sólido 21 se alimenta dentro del reactor, los sitios de activación 23 sobre la partícula del catalizador 21 activan la reacción de polimerización y la proliferación de los monómeros dentro del grupo de micro-partículas de polímero 25. Cada partícula de catalizador 21 puede permitir que muchos de dichos grupos de micro-partículas de polímero 25 crezcan y se desarrollen sobre el catalizador 21 de tal manera que el catalizador puede finalmente fragmentarse en pequeñas partículas rodeadas por macro-partículas de polímero granular crecientes.

20 A medida que crecen los grupos de micro-partículas de polímero 25, los espacios 27 entre esos grupos de micro-partículas de polímero 25 se desarrollan dentro de bolsas de huecos dentro de una macro-partícula de polímero más grande. Las macro-partículas de polímero que tienen un volumen de huecos más grande da lugar a una densidad de partícula granular más baja. La densidad de partícula granular, denominada también densidad de envoltura, tiene en consideración el volumen completo ocupado por un objeto, lo que incluye los poros, cavidades, o en el caso presente, los huecos, del objeto.

25 Si el crecimiento de los grupos de micro-partículas de polímero 25 se para rápidamente, los espacios 27 entre los grupos de micro-partículas de polímero 25 vecinos o los huecos en las macro-partículas de polímero son menos susceptibles a ser llenados por el polímero. Por lo tanto, un volumen relativamente grande de dichos huecos permanecerá dentro de la partícula de polímero granular, lo que da lugar a una partícula de polímero menos densa. La cantidad de las partículas de polímero ocupadas por los huecos puede estar en el intervalo desde 5% a 40% del volumen de partícula del polímero. Más específicamente, el volumen de huecos puede suponer de 10% a 25% de las partículas de polímero.

30 En referencia de nuevo a la Figura 1, después de la polimerización y de la formación de las partículas de polímero, el producto de polimerización se puede separar del reactor de lecho fluidizado en un punto de descarga 18. Aunque no se muestra, puede ser deseable separar cualquier fluido del producto y retornar el fluido al reactor de lecho fluidizado 10. Así, en una realización alternativa de la Figura 1, la tubería que se extiende desde 18 se conectaría a 10. Tampoco se muestra, que el producto polímero se puede analizar posteriormente para determinar las propiedades deseadas tales como el tamaño de partícula, la distribución del tamaño de partícula, el índice de fluidez, y la densidad y los productos que tienen dichas propiedades se pueden aislar.

35 De acuerdo con una realización de la presente invención, una corriente gaseosa que comprende al menos un monómero se puede hacer pasar de manera continua a través de un reactor de lecho fluidizado en la presencia de al menos un catalizador para formar un producto polimérico que tiene una primera densidad de partícula granular de menos de o igual a aproximadamente 850 Kg./m³. El producto polimérico se puede poner en contacto con al menos un agente de promoción de la densidad de partícula para incrementar la densidad de partícula granular del producto polimérico en al menos un 2%. El producto polimérico que tiene una densidad de partícula granular incrementada y una corriente de reciclo compuesta de los monómeros sin reaccionar se puede retirar del reactor de lecho fluidizado y la corriente de reciclo retirada se puede enfriar y volver a introducir dentro del reactor de lecho fluidizado con suficiente monómero adicional para reemplazar el monómero que estaba polimerizado y retirarlo como el producto polimérico.

40 De acuerdo con otra realización de la presente invención, los monómeros de olefinas se pueden polimerizar en el reactor de lecho fluidizado para formar olefinas polimerizadas que tienen una primera densidad de partícula granular de menos de o igual a aproximadamente 850 Kg./m³. Se puede añadir al menos un agente de promoción de la densidad de partícula al reactor de lecho fluidizado para incrementar la densidad de partícula granular de las olefinas polimerizadas en al menos un 2%. Las olefinas polimerizadas que tienen una densidad de partícula granular superior a o igual a una densidad de partícula granular previamente determinada se pueden aislar de los productos de polímero que no cumplan la densidad previamente determinada.

45 En algunas realizaciones, la primera densidad de partícula granular puede ser inferior a o igual a aproximadamente 800 Kg./m³. En otras realizaciones, la primera densidad de partícula granular puede ser inferior a o igual a aproximadamente 650 Kg./m³.

50 En algunas realizaciones, la densidad de partícula granular se incrementa desde la primera densidad de partícula granular en al menos un 2%. En otras realizaciones, la densidad de partícula granular se incrementa desde la primera densidad de partícula granular en al menos un 5%. En todavía otras realizaciones, la densidad de partícula granular incrementada del producto polimérico es superior a aproximadamente 650 Kg./m³.

ES 2 314 944 T3

De acuerdo con todavía otra realización de la presente invención, una corriente gaseosa que comprende monómeros se puede hacer pasar de manera continua a través del reactor de lecho fluidizado en la presencia de al menos un catalizador. Las partículas de polímero se pueden formar a partir de los monómeros sobre el catalizador. Al menos una de las partículas de monómero sobre el catalizador se puede enfriar mediante la corriente.

De acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención, al menos una parte de la corriente de reciclo se condensa con anterioridad a la reintroducción de la corriente de reciclo en el reactor de lecho fluidizado. En algunas realizaciones, el al menos un agente de promoción de la densidad de partícula induce la condensación de la corriente de reciclo. En otras realizaciones, un agente distinto del al menos un agente de promoción de la densidad de partícula induce la condensación de la corriente de reciclo.

De acuerdo con otra realización, se incrementa el punto de rocío de la corriente de reciclo.

Algunas realizaciones de la presente invención incluyen un agente de promoción de la densidad de partícula en los procedimientos de polimerización en fase gas. Se ha descubierto por los presentes inventores que mediante la adición de una cantidad relativamente pequeña de al menos un compuesto inerte en la corriente de reciclo, mientras que se conservan todas las demás condiciones de operación sin cambios o sin cambios significativos, la densidad de partícula granular de los productos de polímero se puede incrementar, bien mediante reducción o eliminación de los huecos internos que se puedan formar por ejemplo de acuerdo con el mecanismo mostrado en la Figura 2. A dicho compuesto o compuestos se hace referencia como agentes de promoción de la densidad de partícula (PDPA).

Para muchos de los catalizadores de polimerización, sus actividades disminuyen a medida que se incrementa la temperatura. Cuando la temperatura del reactor, del lecho fluidizado, del catalizador, o de las partículas de polímero que rodean al catalizador se eleva por encima de un umbral para un catalizador dado, la actividad del catalizador puede incluso cesar. Específicamente, durante el crecimiento de las partículas de polímero, la temperatura del polímero se incrementa debido al calor generado por la polimerización, y no se puede separar adecuadamente. Por lo tanto, si la temperatura de los grupos de micro-partículas de polímero y/o de las macro-partículas crecientes alcanza el umbral del catalizador, el crecimiento de los grupos de micro-partículas de polímero sobre los sitios de activación del catalizador podría cesar de repente, creando un gran volumen de huecos dentro de las partículas de polímero. En dicho caso, la reducción de la temperatura de los grupos de micro-partículas de polímero durante la polimerización llega a ser esencial para reducir los huecos intrapartículas y conseguir una densidad de partícula elevada.

Cuando se fijan las otras condiciones de operación (tales como el catalizador y el polímero), la temperatura de la partícula de polímero está relacionada directamente con el coeficiente de transferencia de calor partícula a fluido (lo más probablemente partícula a gas), h . Este coeficiente de transferencia de calor está a su vez relacionado con los parámetros de operación de un lecho fluidizado en la forma siguiente:

$$\frac{d_p h}{k_g} = 2 + (0.6 \sim 1.8) \left(\frac{d_p U_0 \rho_g}{\mu} \right)^{1/2} \left(\frac{C_{pg} \mu}{k_g} \right)^{1/3} \quad (1)$$

en la que C_{pg} es el calor específico del fluido (lo más probablemente un gas), d_p es el tamaño medio de partícula en el lecho, k_g es la conductividad térmica del fluido (lo más probablemente un gas), U_0 es la velocidad superficial del fluido (lo más probablemente un gas) en el lecho, ρ_g es la densidad del fluido (lo más probablemente un gas), y μ es la viscosidad del fluido (lo más probablemente un gas).

Bajo las condiciones de operación de un reactor de polimerización en fase gas, el valor de $(d_p h/k_g)$ es significativamente mayor de 2. Por lo tanto, la ecuación (1) se puede aproximar a:

$$\frac{d_p h}{k_g} = (0.6 \sim 1.8) \left(\frac{d_p U_0 \rho_g}{\mu} \right)^{1/2} \left(\frac{C_{pg} \mu}{k_g} \right)^{1/3} \quad (2)$$

Teniendo en cuenta que la velocidad del gas y el tamaño medio de partícula en el lecho son valores usualmente fijos, la relación siguiente se puede obtener a partir de la ecuación (2):

$$h \propto k_g^{2/3} \rho_g^{1/2} C_{pg}^{1/3} \mu^{-1/6} \quad (3)$$

Se puede mostrar a partir de la ecuación (3) que los parámetros que afectan al coeficiente de transferencia de calor partículagás son, en el orden de su nivel de influencia, la conductividad térmica del gas, la densidad del gas, el calor

específico del gas, y la viscosidad del gas. Se puede definir un “índice de promoción de la transferencia de calor”, I_H , como:

$$I_H = k_g^{2/3} \rho_g^{1/2} C_{Pg}^{1/3} \mu^{-1/6} \quad (4)$$

Este índice se puede aplicar a los componentes individuales en el gas de fluidización o a la composición global del gas en el reactor de polimerización de fase gas. La unidad de I_H es $J.m^{-2}.K^{-1}.s^{-0.5}$.

Debido a que los sitios de activación del catalizador no están siempre sobre la superficie exterior del catalizador, los grupos de micro-partículas de polímero pueden crecer dentro de la partícula, con las macro-partículas de polímero rodeando y finalmente envolviendo las partículas de catalizador. Por lo tanto, el suministro y la retirada de unas especies que tienen una conductividad térmica relativamente elevada o un I_H relativamente elevado dentro y fuera de las partículas de polímero puede llegar a ser un mecanismo de enfriar los grupos de micro-partículas de polímero. Sin embargo, incluso si una composición de gas tiene un I_H relativamente elevado, pero se suministran cantidades insuficientes de los agentes de conductividad térmica elevada dentro de las partículas de polímero, los agentes no enfriarán suficientemente el polímero y/o el catalizador para impedir la parada de la actividad catalítica. Así, pueden estar presentes grandes cantidades de huecos, y la densidad de la partícula granular de la partícula de polímero no se incrementaría significativamente. Por lo tanto, una composición de gas que tenga la propiedad de un I_H elevado no necesita un polímero que tenga una densidad de partícula granular elevada.

La capacidad de un agente de conductividad térmica elevada (o un agente de I_H elevado) para enfriar los grupos de micro-partículas de polímero internos puede depender también de la disponibilidad y la velocidad del agente para permear dentro y retirarse de la partícula. Un componente que tiene una elevada solubilidad dentro de las partículas de polímero indica que una cantidad relativamente grande de ese componente puede permear la partícula de polímero. Un componente que tiene una elevada capacidad de difusión en la partícula de polímero indica que él se puede mover rápidamente dentro y fuera de la partícula de polímero. Así, un agente que tiene una capacidad de difusión relativamente elevada y una solubilidad relativamente elevada puede contribuir a la capacidad del agente para enfriar la partícula de polímero y conseguir una densidad de partícula relativamente elevada.

La cantidad absoluta y la eficacia de un componente disponible para el enfriamiento intra-partícula local viene determinada también por la fuerza motriz, la diferencia en concentración de cada componente dentro y fuera de la partícula de polímero. Por lo tanto, un agente de I_H elevado que tiene una concentración elevada en el gas de fluidización puede tener un efecto más significativo en el enfriamiento de las partículas de polímero y en el incremento de la densidad de partícula.

Debido a que la solubilidad del agente puede depender de las condiciones de operación tales como la temperatura, etc. y del tipo de polímero que se va a formar, el punto de ebullición normal (es decir, la temperatura de ebullición a la presión ambiente) del agente se puede emplear para juzgar de modo aproximado las diferencias relativas en las solubilidades de los diferentes componentes.

Además, algunos componentes pueden inducir un “efecto de hinchamiento”. Se puede observar un efecto de hinchamiento cuando la adsorción de esos componentes por las partículas de polímero da lugar a que las partículas de polímero se hinchen. A su vez, la vía para la difusión dentro de las partículas de polímero se puede ensanchar, lo que ayuda al movimiento de los componentes dentro y fuera de las partículas, y al enfriamiento adicional de las partículas de polímero. Se puede observar que los agentes con fuertes efectos de hinchamiento tienen una solubilidad relativamente elevada en el polímero.

Considerando las muchas variables que pueden tener un papel en el enfriamiento de la partícula y en el crecimiento del grupo de micro-partículas de polímero, una apropiada selección de la composición del gas, en lo que respecta a su I_H , capacidad de difusión en el polímero, solubilidad en el polímero, efecto de hinchamiento, concentración, etc., puede incrementar o incluso maximizar una densidad de partícula granular del polímero.

Durante las operaciones típicas de un reactor de lecho fluidizado, la capacidad de cambiar la composición del gas de la corriente de reciclo que fluye a través del reactor depende de factores tales como los que incluyen el tipo de catalizador, la especificación del producto, la evaluación de la presión en el reactor, y la especificación del equipo. Por lo tanto, es a menudo difícil manipular de forma significativa la composición del gas para maximizar I_H para el propósito de incrementar la densidad de partícula. Sin embargo, mediante la adición de una cantidad relativamente pequeña de uno o más de un PDPA inertes (agentes de promoción de la densidad de partícula) dentro de la corriente de reciclo, sin cambiar de manera significativa otras condiciones de operación, la densidad de partícula granular se puede incrementar mediante la reducción o eliminación de los huecos internos.

De acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención, al menos una fracción significativa de los PDPA existe en la fase gas en una parte significativa del reactor, debido a que en una fase gas, el PDPA puede reducir más eficazmente el volumen de huecos. Típicamente, la distribución y dispersión de líquido dentro de la mayor parte del lecho fluidizado denso es menos uniforme (por ejemplo, en la forma de gotitas) que la de un gas, lo que hace que un compuesto en una fase líquida esté menos disponible para el enfriamiento de las partículas individuales. Así, de

ES 2 314 944 T3

acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención, puede ser deseable establecer un límite para el punto de ebullición normal de un agente de promoción de la densidad de partícula seleccionado.

5 En una realización de la presente invención, el al menos un agente de promoción de la densidad de partícula puede incluir al menos un compuesto orgánico. El al menos un compuesto orgánico puede incluir al menos un hidrocarburo, y/o al menos un compuesto que contenga flúor.

10 En otra realización de la presente invención, el al menos un agente de promoción de la densidad de partícula puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en alcanos C₅-C₂₀, cicloalcanos C₅-C₂₀ que comprenden anillos de 5-18 elementos, hidrocarburos insaturados internos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos hidrofluorados, hidrocarburos clorados, y mezclas de los mismos. En todavía otra realización, el al menos un agente de promoción de la densidad de partícula puede incluir además un hidrocarburo saturado que tenga menos de cinco átomos de carbono.

15 Según se usa en la presente invención, se calcula un valor I_H relativo para un PDPA puro o del 100% a la temperatura y presión del reactor (el PDPA puro puede estar en un estado líquido, aunque él aparece a menudo en un estado de gas después de ser vaporizado súbitamente en el reactor). Será obvio para una persona medianamente especializada en la técnica que un valor I_H relativo calculado para el PDPA cuando él está en un estado de gas difiera del valor del I_H calculado para un PDPA en un estado líquido. Así, el método exacto de determinar el I_H para el PDPA no se pretende que sea una limitación sobre el alcance de la presente invención.

20 De acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención, el al menos un agente de promoción de la densidad de partícula tiene un I_H relativo superior a aproximadamente 250, calculado a la temperatura y presión del reactor (por ejemplo, a 250°C y 2,16 x 10⁶ Pa manométricos). Ejemplos de los valores de I_H relativos calculados a una temperatura y presión en el reactor de la muestra para una lista no exhaustiva de compuestos representativos que se pueden incluir en el al menos un agente de promoción de la densidad de partícula se muestran a continuación en la Tabla 1.

TABLA 1

30

Compuesto	I_H	Temperatura (°C)	Presión (Pa manométricos)
iso-Butano	277,3	87,5	2,16 x 10 ⁶
n-Butano	297,1	87,5	2,16 x 10 ⁶
iso-Pentano	289,8	87,5	2,16 x 10 ⁶
35 n-Pentano	300,8	87,5	2,16 x 10 ⁶
2,2-Dimetilbutano	272,7	87,5	2,16 x 10 ⁶
40 Ciclopentano	322,6	87,5	2,16 x 10 ⁶
2,3-Dimetilbutano	283,6	87,5	2,16 x 10 ⁶
2-metilpentano	290,2	87,5	2,16 x 10 ⁶
45 3-metilpentano	292,5	87,5	2,16 x 10 ⁶
n-Hexano	300,9	87,5	2,16 x 10 ⁶
Metilciclopentano	299,7	87,5	2,16 x 10 ⁶
50 n-Octano	309,6	87,5	2,16 x 10 ⁶
1,1-Dimetilciclohexano	280,0	87,5	2,16 x 10 ⁶

60

De acuerdo con otras realizaciones de la presente invención, el al menos un agente de promoción de la densidad de partícula tiene un punto de ebullición normal en el intervalo desde aproximadamente 25°C a aproximadamente 250°C.

65 De acuerdo con otras realizaciones de la presente invención, el al menos un agente de promoción de la densidad de partícula comprende al menos un 0,5% en moles de la corriente de reciclo.

De acuerdo con otras realizaciones de la presente invención, el al menos un agente de promoción de la densidad de partícula comprende al menos un 1,5% en moles de la corriente de reciclo. En otras realizaciones de la presente

ES 2 314 944 T3

invención, la concentración puede estar en el intervalo desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50%. Dentro de este intervalo, las realizaciones en particular pueden usar 1%, 2%, 3%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, ó 40%.

5 Como se advirtió anteriormente, las reacciones de polimerización en fase gas se pueden realizar en cualquier procedimiento de polimerización exotérmico en un lecho fluidizado de fase gas. Preferiblemente, la presente invención se emplea en las polimerizaciones en lecho fluidizado (que pueden ser mecánicamente agitado y/o gas fluidizado), siendo los más preferidos los que utilizan una fase gas. La presente invención no está limitada a cualquier tipo específico de reacción de polimerización fluidizada o en fase gas y se puede realizar en un reactor único o en reactores múltiples tales como dos o más reactores en serie. Además de los procedimientos en fase gas convencionales bien conocidos, está dentro del alcance de la presente invención que se pueda usar la operación en “modo de condensación”, que incluye el “modo de condensación inducida” y el de “monómero líquido” de una polimerización en fase gas.

15 Las realizaciones de la presente invención pueden emplear una polimerización en modo de condensación, tal como las que se describen en las Patentes de EE.UU. N^{os} 4.543.399; 4.588.790; 4.994.534; 5.352.749; y 5.462.999. Los procedimientos en el modo de condensación se pueden usar para conseguir capacidades de enfriamiento más elevadas y, por lo tanto, una productividad del reactor más elevada. En referencia de nuevo a la Figura 1, en estas polimerizaciones, la corriente de reciclo 13, o al menos una parte de la misma, se puede enfriar a una temperatura por debajo del punto de rocío en un procedimiento de polimerización en lecho fluidizado, lo que da lugar a la condensación de la mayor parte, sustancialmente toda, toda, o al menos una parte de la corriente de reciclo 13. A continuación la corriente de reciclo 13 se puede retornar al reactor 10. El punto de rocío de la corriente de reciclo 13 se puede incrementar mediante el incremento de la presión de operación del sistema de reacción/reciclo y/o el incremento del porcentaje de fluidos condensables y la disminución del porcentaje de gases no condensables en la corriente de reciclo 13. Los fluidos condensables añadidos pueden ser inertes al catalizador, sustancias reaccionantes, y el producto 20 polímero producido. Además, los fluidos condensables pueden incluir hidrocarburos saturados o insaturados y/o los monómeros y comonómeros del sistema. El fluido de condensación se puede introducir dentro de la corriente de reciclo 13 en cualquier punto en el sistema.

Además de los fluidos condensables del procedimiento de polimerización mismo, se pueden introducir otros fluidos 30 condensables inertes a la polimerización para inducir una operación en el modo de condensación, tal como mediante los procedimientos descritos en la Patente de EE.UU. N^o 5.436.304. Ejemplos de fluidos condensables adecuados se pueden seleccionar de los hidrocarburos saturados líquidos que contienen 2 a 8 átomos de carbono tales como el etano, propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, neopentano, n-hexano, isohexano, y otros hidrocarburos C₆ saturados, n-heptano, n-octano, y otros hidrocarburos C₇ y C₈ saturados, y mezclas de los mismos. Los fluidos 35 condensables pueden incluir también comonómeros condensables polimerizables tales como olefinas, alfa-olefinas, diolefinas, diolefinas que contienen al menos una alfa-olefina, y mezclas de las mismas. En el modo de condensación, es deseable que el líquido que entra en el lecho fluidizado se disperse y se vaporice rápidamente. En una realización de la presente invención, el al menos un agente de promoción de la densidad de partícula puede operar para inducir una operación en modo de condensación. En otra realización de la presente invención, la operación en modo condensación se puede inducir mediante un agente distinto que el al menos un agente de promoción de la densidad de partícula. 40

Otras realizaciones de la presente invención pueden usar un modo de polimerización de monómero líquido tal como los que se describen en la Patente de EE.UU. N^o 5.453.471; el Documento PCT 95/09826 (US) y el Documento 45 PCT 95/09827 (US). Cuando se opera en el modo de monómero líquido, el líquido puede estar presente a lo largo del lecho de polímero completo supuesto que el monómero líquido presente en el lecho se adsorba sobre o en el material en partículas sólido presente en el lecho, de tal manera que el polímero sea producido sobre el material en partículas inerte (por ejemplo, negro de carbono, sílice, arcilla, talco, y mezclas de los mismos), siempre y cuando no exista una cantidad sustancial de monómero líquido libre presente. La operación en un modo de monómero líquido puede 50 también hacer posible el producir polímeros en un reactor de fase gas usando monómeros que tienen temperaturas de condensación mucho más elevadas que las temperaturas a las cuales se producen las poliolefinas convencionales.

En general, un procedimiento en el modo de monómero líquido se efectúa en un recipiente de reacción de lecho agitado o de lecho fluidizado de gas que tiene una zona de polimerización que contiene un lecho de partículas de 55 polímero crecientes. El procedimiento puede incluir el introducir de manera continua una corriente de uno o más monómeros y opcionalmente uno o más gases o líquidos inertes dentro de la zona de polimerización, introducir de manera continua o intermitente un catalizador en la zona de polimerización, retirar de manera continua o intermitente un producto polímero de la zona de polimerización, retirar de manera continua los gases sin reaccionar de la zona; y comprimir y enfriar los gases mientras que se mantiene la temperatura dentro de la zona por debajo del punto de rocío de al menos un monómero presente en la zona. Si hay sólo un monómero presente en la corriente de gas-líquido, al menos un gas inerte está preferiblemente presente. Típicamente, la temperatura dentro de la zona y la velocidad de los gases que pasan a través de la zona son tales que esencialmente ningún líquido esté presente en la zona de polimerización que no sea adsorbido sobre o en la materia en partículas sólida. 60

Típicamente, el procedimiento de polimerización de lecho fluidizado se efectúa a una presión en el intervalo desde aproximadamente 68,9 kPa a 6890 kPa, y preferiblemente desde aproximadamente 1378 kPa a 4134 kPa y a una temperatura en el intervalo desde aproximadamente 10°C a aproximadamente 150°C, y preferiblemente desde aproximadamente 40°C a aproximadamente 125°C. Durante el procedimiento de polimerización la velocidad superficial 65

ES 2 314 944 T3

del gas está en el intervalo desde aproximadamente 1,78 cm./segundo a 8,89 cm./segundo, y preferiblemente desde aproximadamente 2,54 a 6,86 cm./segundo.

5 Ejemplos ilustrativos de los polímeros que se pueden producir de acuerdo con alguna de las realizaciones de la presente invención incluyen los siguientes: homopolímeros y copolímeros de alfa-olefinas C₁₂-C₁₈; poli(cloruros de vinilo), cauchos de etileno-propileno (EPR); cauchos de etileno-propileno y dieno (EPDM); poliisopreno; poliestireno; polibutadieno; polímeros de butadieno copolimerizado con estireno; polímeros de butadieno copolimerizado con isopreno; polímeros de butadieno con acrilonitrilo; polímeros de isobutileno copolimerizado con isopreno; cauchos de etileno y buteno y cauchos de etileno, buteno y dieno; poli-cloropreno; homopolímeros de norborneno y copolímeros
10 con una alfa-olefina C₂-C₁₈; terpolímeros de una o más alfa-olefinas C₂-C₁₈ con un dieno y los semejantes.

Los monómeros que se pueden usar en varias realizaciones de la presente invención incluyen uno o más de los siguientes: alfa-olefinas C₂-C₁₈ tales como etileno, propileno, y opcionalmente al menos un dieno tal como los que se muestran en la Patente de EE.UU. N° 5.317.036 e incluyen por ejemplo, hexadieno, dicitlopentadieno, octadieno
15 incluyendo el metil-octadieno (por ejemplo, 1-metil-1,6-octadieno y 7-metil-1,6-octadieno), norbornadieno, y etiliden norborneno; monómeros fácilmente condensables tales como los que se muestran en la Patente de EE.UU. N° 5.453.471 que incluyen isopreno, estireno, butadieno, isobutileno, cloropreno, acrilonitrilo, olefinas cíclicas tales como los norbornenos, y los semejantes.

20 Se puede usar cualquier tipo de catalizador de polimerización en el procedimiento de polimerización de la presente invención. Por ejemplo, la gama de catalizadores que se puede usar incluye un único catalizador o una mezcla de catalizadores, un catalizador soluble o insoluble, soportado o sin soportar; y un prepolímero, secado por pulverización con o sin una carga, un líquido, o una disolución, suspensión acuosa espesa/suspensión o una dispersión. Estos catalizadores se usan con cocatalizadores y promotores bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, estos pueden incluir
25 alquil-aluminios, haluros de alquil-aluminio, hidruros de alquil-aluminio, así como también aluminoxanos.

Para propósitos ilustrativos sólo, los ejemplos de catalizadores adecuados incluyen los catalizadores Ziegler-Natta, que incluyen los catalizadores a base de titanio tales como los que se describen en las Patentes de EE.UU. N°s 4.376.062 y 4.379.758. Los catalizadores Ziegler-Natta se conocen bien en la técnica y son típicamente complejos de
30 magnesio/titanio/donador de electrones usados en conjunción con un cocatalizador de compuesto orgánico de aluminio.

Son también adecuados los catalizadores a base de cromo tales como los que se describen en las Patentes de EE.UU. N°s 3.709.853, 3.709.954, y 4.077.904; los catalizadores a base de vanadio tales como el oxiclورو de vanadio y el acetilacetato de vanadio, tales como los que se describen en la Patente de EE.UU. N° 5.317.036; los catalizadores
35 de metaloceno y otros catalizadores de sitio único o similares a los de sitio único tales como los que se muestran en las Patentes de EE.UU. N°s 4.530.914, 4.665.047, 4.752.597, 5.218.071, 5.272.236, 5.278.272, 5.317.036 y 5.527.752; las formas catiónicas de haluros de metal, tales como los trihaluros de aluminio, los iniciadores aniónicos tales como los butilitios; los catalizadores de cobalto y las mezclas de los mismos tales como los que se describen en las Patentes de EE.UU. N°s 4.472.559 y 4.182.814; y los catalizadores de níquel y las mezclas de los mismos tales como los que se describen en las Patentes de EE.UU. N°s 4.155.880 y 4.102.817.

Los catalizadores de tierras raras, es decir, los que contienen un metal que tiene un número atómico en la Tabla Periódica de 57 a 103, son catalizadores adecuados adicionales, tales como los compuestos de cerio, lantano, praseodimio, gadolinio, y neodimio. Específicamente, se pueden usar los carboxilatos, alcoholatos, acetilacetatos, haluros
45 (incluyendo los complejos con éter y alcohol de bicloruro de neodimio), y los derivados de alquilo de dichos metales, por ejemplo, de neodimio. Los compuestos de neodimio, particularmente el neodecanoato, octanoato, y versatato de neodimio, y el n-alquil neodimio son preferiblemente catalizadores de metal de las tierras raras. Los catalizadores de tierras raras pueden ser preferidos cuando se usan para producir polímeros polimerizados usando butadieno, estireno,
50 o isopreno y los semejantes.

De acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención, los catalizadores para el procedimiento de la presente invención pueden incluir preferiblemente catalizadores de metal de las tierras raras, catalizadores de titanio, catalizadores de cromo, catalizadores de níquel, catalizadores de vanadio, y catalizadores de metaloceno/sitio único/semejantes de sitio único.
55

Ejemplos

60 Todos los ejemplos siguientes se refieren a operaciones a escala comercial efectuadas en un reactor de polimerización de lecho fluidizado en fase gas. El reactor usado en estos ejemplos tiene una sección de reacción cilíndrica con un diámetro de 5,11 m, y una sección expandida por encima de la sección de reacción para reducir la velocidad del gas. El nivel del lecho fluidizado denso estaba controlado alrededor de 13,4 m por encima de la placa del distribuidor. La velocidad superficial del gas en el reactor estaba en el intervalo de 0,61 a 0,69 m/s. El reactor se operó bajo una presión de 2,16 x 10⁶ Pa (manométricos) y una temperatura de 87,5°C. Se usó un catalizador de Ziegler-Natta secado por
65 pulverización para preparar LLDPE (copolímero de etileno-buteno) con una densidad del polímero de 918,0 Kg./m³ (punto de ajuste objetivo) y un índice de fluidez de 2,0 dg/min.

ES 2 314 944 T3

La densidad de partícula se puede medir mediante el uso de ASTM D2873-94 Standard (vía porosimetría de intrusión de mercurio). El método de ensayo estaba desarrollado para medir el volumen de poro interior y la distribución aparente del diámetro de poro de resinas porosas de poli(cloruro de vinilo); sin embargo, se puede aplicar a otros polímeros incluyendo el polietileno y el polipropileno. Las medidas se realizan mediante forzar el mercurio bajo una presión creciente a través de un aparato de medida de la penetración graduado dentro de los poros abiertos de las muestras de resina. El volumen de mercurio forzado dentro de los poros se define a partir del cambio del volumen de mercurio en el aparato de medida de la penetración; la distribución aparente del diámetro de poro se puede definir a partir de los cambios incrementales de volumen con la presión creciente. La densidad aparente ajustada se puede medir mediante verter suavemente la resina de polímero dentro de un cilindro de acero inoxidable estándar y determinando el peso de la resina para el volumen dado del cilindro lleno.

Las composiciones del gas de estos ejemplos se controlaron para que se ajustasen a lo siguiente:

Presión parcial de etileno: $8,4 \times 10^5$ Pa

Relación molar de buteno/etileno: 0,305

Relación molar de hidrógeno/etileno: 0,160

El PDPA empleado en estos ejemplos es una mezcla de hidrocarburos saturados con la composición siguiente (en % en moles), teniendo la mezcla un I_H relativo de 292,0 calculado a la temperatura y presión del reactor:

iso-Butano	0,01
n-Butano	0,03
iso-Pentano	0,02
n-Pentano	2,24
2,2-Dimetilbutano	3,90
Ciclopentano	12,48
2,3-Dimetilbutano	8,98
2-Metilpentano	52,67
3-Metilpentano	16,9
n-Hexano	2,55
Metil ciclopentano	0,22

A menos que se indique de otro modo, todos los números que expresan cantidades de los ingredientes, propiedades, condiciones de reacción, y así sucesivamente, usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones se deben de entender como aproximaciones basadas en las propiedades deseadas buscadas para ser obtenidas por la presente invención, y el error de medida, etc., y se deberían al menos considerar a la luz del número de dígitos significativos informados y mediante la aplicación de las técnicas de redondeo habituales. A pesar de que los intervalos y los valores numéricos que establecen el alcance amplio de la invención son aproximaciones, los valores numéricos fijados se informan tan exactamente como sea posible.

Los resultados de operación detallados de estos ejemplos se listan en la Tabla 2.

ES 2 314 944 T3

TABLA 2

Ejemplo	1	2	3	4
Producto	LLDPE	LLDPE	LLDPE	LLDPE
Comonomero	1-buteno	1-buteno	1-buteno	1-buteno
Catalizador	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta
Densidad del polímero (Kg./m ³)	919,0	918,5	918,5	918,7
Índice de fluidez (dg/min)	2,0	2,0	2,0	2,0
Presión en el reactor (Pa manométricos)	2,16 x 10 ⁶	2,16 x 10 ⁶	2,16 x 10 ⁶	2,16 x 10 ⁶
Temperatura del reactor (°C)	87,5	87,5	87,5	87,5
Velocidad superficial del gas (m/s)	0,61	0,64	0,69	0,69
% en moles de PDPA en el fluido de fluidización	1,9	2,4	3,1	3,7
Tamaño de partícula medio ponderado (mm)	0,637	0,646	0,713	0,591
Densidad aparente ajustada de las partículas (Kg./m ³)	350	356	373	400
Densidad de las partículas granulares (Kg./m ³)	630	641	671	718

Se puede apreciar de la Tabla 2 que la inclusión de PDPA en la fluidización afecta a la densidad de las partículas. Por ejemplo, el 3,7% en moles incluido en el Ejemplo 4 consiguió un incremento del 14% en la densidad de la partícula granular del LLDPE producido en comparación con el Ejemplo 1 que tiene un 1,9% en moles. Además el % en moles del PDPA incluido muestra que afecta a la densidad de partícula. Como se muestra a través de los Ejemplos 1-4 en la Tabla 2, a medida que se incrementa el % en moles de PDPA desde 1,9 a 2,4, 3,1, y 3,7% en moles, la densidad de partícula se incrementa respectivamente desde 630 a 641, 671, y 718 Kg./m³.

Así, las realizaciones de la presente invención proporcionan ventajosamente un incremento en la densidad en comparación con los productos sin tratar. Por ejemplo, se pueden apreciar incrementos superiores al 5%, superiores al 7%, o superiores al 10%, basado en el % en moles de PDPA usado.

Adicionalmente, mientras que la anterior descripción hace referencia a varios mecanismos de crecimiento de la partícula, no se pretende ninguna limitación sobre el alcance de la presente invención mediante dicha descripción. Está específicamente dentro del alcance de la presente invención que se contemplan otros mecanismos conocidos, por ejemplo, uno que puede incluir el craqueo térmico de los hidrocarburos y que puede contribuir a la morfología final de la partícula de polímero granular.

Ventajosamente, las realizaciones de la presente invención pueden proporcionar un procedimiento de polimerización que minimiza el espacio de huecos en las partículas de polímero formadas y así maximiza la densidad de partícula granular, sin afectar de manera significativa a la actividad de los catalizadores. Otras realizaciones de la presente invención pueden permitir un incremento en la carga del reactor, una capacidad de producción más elevada, y un procedimiento que puede bien mejorar o eliminar los costosos procedimientos de granulación. Además, varias realizaciones pueden permitir un procedimiento por medio del cual se selecciona un polímero que tiene una densidad determinada previamente.

Mientras que la invención se ha descrito con respecto a un número limitado de realizaciones, las personas especializadas en la técnica, que tienen el beneficio de esta descripción, apreciarán que se pueden idear otras realizaciones que no se apartan del alcance de la invención según se ha descrito en la presente invención. De acuerdo con esto, el alcance de la invención debería estar limitado sólo por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para incrementar una densidad de partícula granular usando al menos un agente de promoción de la densidad de partícula, que comprende:

hacer pasar una corriente gaseosa que comprende al menos un monómero a través de un reactor de lecho fluidizado en la presencia de al menos un catalizador para formar un producto polimérico que tiene una primera densidad de partícula granular de menos de o igual a aproximadamente 850 Kg./m³;

10 poner en contacto el producto polimérico con al menos un agente de promoción de la densidad de partícula para incrementar la densidad de partícula granular del producto polimérico en al menos un 2%;

15 retirar el producto polimérico que tiene una densidad de partícula granular incrementada y una corriente de reciclo que comprende los monómeros sin reaccionar; y

enfriar y reintroducir la corriente de reciclo dentro del reactor de lecho fluidizado con suficiente monómero adicional para reemplazar el monómero polimerizado y retirarlo como el producto polimérico;

20 en el que la corriente de reciclo comprende al menos un 0,5% en moles del al menos un agente de promoción de la densidad de partícula.

25 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el al menos un agente de promoción de la densidad de partícula comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en alcanos C₅-C₂₀, cicloalcanos C₅-C₂₀ que comprenden anillos de 5-18 elementos, hidrocarburos insaturados internos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos hidrofluorados, hidrocarburos clorados, y mezclas de los mismos.

30 3. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el al menos un agente de promoción de la densidad de partícula tiene un I_H relativo de más de aproximadamente 250.

4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el al menos un agente de promoción de la densidad de partícula tiene un punto de ebullición normal en el intervalo desde aproximadamente 25°C a aproximadamente 150°C.

35 5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el al menos un agente de promoción de la densidad de partícula comprende al menos un 1,5% en moles de la corriente de reciclo.

40 6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además condensar al menos una parte de la corriente de reciclo con anterioridad a la reintroducción de la corriente de reciclo dentro del reactor de lecho fluidizado.

7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el al menos un agente de promoción de la densidad de partícula induce la condensación de la corriente de reciclo.

45 8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la densidad de partícula granular incrementada del producto polimérico es al menos un 5% superior a la primera densidad de partícula granular.

50 9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos una parte del al menos un agente de promoción de la densidad de partícula existe en el reactor de lecho fluidizado como un gas.

10. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el producto polimérico tiene una primera densidad de partícula granular de menos de o igual a aproximadamente 650 Kg./m³.

55 11. Un procedimiento para controlar una densidad de partícula granular de un polímero producido en un reactor de lecho fluidizado, que comprende:

60 polimerizar olefinas en el reactor de lecho fluidizado para formar olefinas polimerizadas que tienen una primera densidad de partícula granular de menos de o igual a aproximadamente 850 Kg./m³.

Añadir al menos un agente de promoción de la densidad de partícula al reactor de lecho fluidizado para incrementar la densidad de partícula granular de las olefinas polimerizadas en al menos un 2%; y

65 aislar las olefinas polimerizadas que tienen una densidad de partícula granular superior a o igual a una densidad de partícula granular predeterminada, en el que la corriente de reciclo comprende al menos un 0,5% en moles del al menos un agente de promoción de la densidad de partícula.

ES 2 314 944 T3

12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el al menos un agente de promoción de la densidad de partícula comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en alcanos C₅-C₂₀, cicloalcanos C₅-C₂₀ que comprenden anillos de 5-18 elementos, hidrocarburos insaturados internos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos hidrofluorados, hidrocarburos clorados, y mezclas de los mismos.

5

13. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11-12, en el que el al menos un agente de promoción de la densidad de partícula tiene un I_H relativo de más de aproximadamente 250.

10

14. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11-13, en el que el al menos un agente de promoción de la densidad de partícula tiene un punto de ebullición normal en el intervalo desde aproximadamente 25°C a aproximadamente 150°C.

15

15. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11-14, en el que el al menos un agente de promoción de la densidad de partícula comprende al menos un 1,5% en moles de la corriente de reciclo.

16. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11-15, en el que la densidad de partícula granular incrementada de las olefinas polimerizadas es al menos un 5% superior a la primera densidad de partícula granular.

20

17. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11-16, en el que el producto polimérico tiene una primera densidad de partícula granular de menos de o igual a aproximadamente 650 Kg./m³.

25

18. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el al menos un agente de promoción de la densidad de partícula comprende al menos un 0,5% en moles o al menos un 1,5% en moles, de la corriente de reciclo, y el al menos un agente de promoción de la densidad de partícula comprende: iso-butano; n-butano; iso-pentano; n-pentano; 2,2-dimetil butano; ciclopentano; 2,3-dimetil butano; 2-metil pentano; 3-metil pentano; n-hexano; metil ciclopentano; o mezclas de los mismos.

30

19. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el al menos un agente de promoción de la densidad de partícula comprende al menos un 0,5% en moles o al menos un 1,5% en moles, de la corriente de reciclo, y el al menos un agente de promoción de la densidad de partícula comprende, en porcentaje en moles: iso-butano 0,01% en moles; n-butano 0,03% en moles; iso-pentano 0,02% en moles; n-pentano 2,24% en moles; 2,2-dimetil butano 3,9% en moles; ciclopentano 12,48% en moles; 2,3-dimetil butano 8,98% en moles; 2-metil pentano 52,67% en moles; 3-metil pentano 16,9% en moles; n-hexano 2,55% en moles; y metil ciclopentadieno 0,22% en moles.

35

20. Un polímero producido mediante el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

40

45

50

55

60

65

Fig. 1

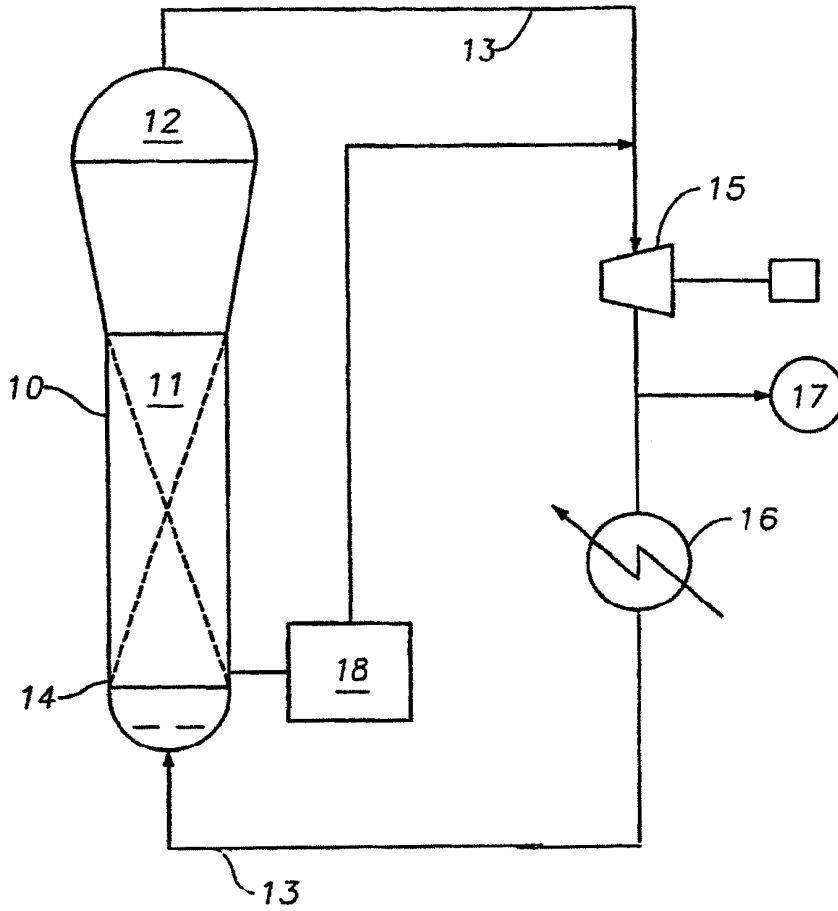


Fig. 2

