



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 350 710**

51 Int. Cl.:  
**C08F 10/00** (2006.01)  
**C08F 10/02** (2006.01)  
**C08F 4/00** (2006.01)  
**C08F 2/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07727498 .3**  
96 Fecha de presentación : **29.03.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2001915**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.12.2008**

54 Título: **Procedimiento para inactivar una polimerización de olefinas catalizada.**

30 Prioridad: **31.03.2006 EP 06112117**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**26.01.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**26.01.2011**

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

72 Inventor/es: **Brusselle, Alain;**  
**Warichet, Vincent y**  
**Miserque, Olivier**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 350 710 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**

[Campo de la invención]

5 La presente invención pertenece, en general, al sector de las reacciones de polimerización de olefinas en fase líquida. Más particularmente, la presente invención está dirigida a un procedimiento para finalizar la reacción, en especial en una situación de emergencia. Más particularmente, la presente invención se refiere a la polimerización de olefinas catalizada con catalizadores de Ziegler-Natta o metallocenos.

10

[La técnica anterior y el problema técnico]

15

En procedimientos de polimerización de olefinas que sean exotérmicos, existe la necesidad de tener la posibilidad de finalizar la reacción rápida y eficazmente en una situación de emergencia.

20

El documento EP 630910 describe el uso de bases de Lewis (y enumera el agua) para regular la actividad de una reacción de polimerización de olefinas y, si fuera necesario, para finalizar sustancialmente la reacción total completamente. Dicha reducción o finalización de la actividad de la reacción por medio de una o más bases de Lewis puede invertirse completamente introduciendo, simplemente, un cocatalizador adicional. El documento describe reacciones en fase gaseosa o líquida.

25

El documento US 5.432.242 describe un procedimiento para preparar polímeros olefínicos mediante la polimerización de olefinas catalizada con metalloceno, en el que se introduce, al menos, un agente inactivante catalizador volátil. También puede usarse un agente inactivante catalizador no volátil conjuntamente con el agente inactivante catalizador volátil. Puede usarse agua como agente volátil y compuestos que contienen un grupo hidroxilo, oxígeno, nitrógeno o azufre terminal pueden constituir el agente no volátil. Los monómeros purificados se reciclan al reactor.

30

El documento US 5.336.738 se refiere a procedimiento para detener una polimerización de olefinas que se lleva a cabo en un reactor en fase gaseosa a presión reducida, procedimiento que comprende introducir una cantidad eficaz de agente desactivante en el reactor, caracterizado porque la polimerización de olefinas se lleva a cabo usando un catalizador de óxido de cromo y porque el agente desactivante se selecciona de entre oxígeno, amoniaco, agua y monóxido de carbono y se introduce durante un periodo relativamente corto. El agente desactivante se

35

introduce, preferentemente, en el reactor de polimerización en una cantidad tal que la relación en

peso en el reactor entre el agente desactivante y el catalizador es al menos 0,001. En la columna 3, líneas 8-25 de dicha técnica anterior, se expone: “En la práctica, la cantidad de agente desactivante que se introduce en el reactor es de 1 a 10 veces y preferentemente de 2 a 3 veces la cantidad mínima necesaria para detener la polimerización de olefinas. Dicha cantidad mínima puede obtenerse por medio de experimentos previos realizados en un reactor de fase gaseosa que opera con cantidades conocidas de catalizador y de agente desactivante. Por ejemplo, se ha encontrado que es posible detener una polimerización de olefinas en fase gaseosa introduciendo en el reactor de polimerización de 2 a 80 g de oxígeno, o al menos 2 g y preferentemente de 10 a 80 g de agua, o de 3 a 130 g de monóxido de carbono, por kilogramo de catalizador. El agente desactivante se introduce en el reactor durante un periodo relativamente corto, típicamente inferior a 5 minutos. El periodo de introducción del agente desactivante es ventajosamente tan corto como sea posible y es preferentemente inferior a un minuto y más preferentemente inferior a 30 segundos.”

Un objetivo de la invención es inactivar la polimerización y asegurarse de que la polimerización no comenzará de nuevo. En el pasado, las polimerizaciones que no se inactivaban eficazmente se iniciaban de nuevo durante la parada, provocando el bloqueo de las tuberías y las bombas.

Se ha encontrado ahora que una polimerización de olefinas catalizada con catalizadores Ziegler-Natta o metallocenos puede inactivarse eficazmente usando un agente inactivante, siempre que se inyecte una cantidad predeterminada de dicho agente inactivante durante al menos dos veces el tiempo de ciclo del reactor.

[Breve descripción de la invención]

La presente invención se refiere a un procedimiento para inactivar una polimerización de olefinas en continuo en fase líquida catalizada en la que el catalizador es un catalizador de Ziegler-Natta o metalloceno, en la que se inyecta una cantidad predeterminada de un agente inactivante en el reactor durante al menos dos veces el tiempo de ciclo del reactor.

[Descripción detallada de la invención]

Con respecto a la polimerización de olefinas en fase líquida, esta tecnología es conocida por sí misma. El procedimiento se realiza ventajosamente en reactores de bucle. Los “reactores de bucle” pueden ser reactores de bucle múltiple. Más frecuentemente, resultan de interés los reactores de bucle doble. El medio líquido es ventajosamente una mezcla de un disolvente que

puede ser isobutano, isohexano, de un catalizador, monómeros que no han reaccionado, comonómeros y poliolefinas. Los catalizadores de Ziegler-Natta y metallocenos se han descrito ya en muchas solicitudes de patente. La presente invención es particularmente útil para reactores de bucle de polietileno. Dichos reactores se han descrito en las siguientes solicitudes de patente WO 2006-003144, WO 2005-080449, WO 2005-082944n, WO 2005-080441, WO 2005-080439 y WO 2004-026463.

El tiempo de ciclo del reactor se define como la relación entre el volumen del reactor (V) y (la velocidad del medio de reacción (v) multiplicada por el área de la sección transversal (s) del reactor). El tiempo de ciclo se expresa como  $V/(v \times s)$ . En general, en una instalación industrial, los reactores están diseñados con un tiempo de ciclo de entre 5 y 80 segundos. A modo de ejemplo, un reactor diseñado para producir polietileno (a modo de ejemplo polietileno de alta densidad (HDPE)) en una suspensión constituida principalmente por isobutano tiene un volumen de entre 10 y 100 m<sup>3</sup>; los tiempos de ciclo son aproximadamente de 8 a 50 segundos. A modo de ejemplo, existen reactores de 20 m<sup>3</sup> que tienen un tiempo de ciclo de 10 segundos, reactores de 70 m<sup>3</sup> que tienen un tiempo de ciclo de 25 segundos y reactores de 80 m<sup>3</sup> que tienen un tiempo de ciclo de 45 segundos. El experto en la técnica puede determinar fácilmente la cantidad de agente inactivante necesaria para detener la actividad del catalizador. De acuerdo con una realización preferente, el agente inactivante está en forma líquida. "Agente inactivante" significa cualquier compuesto capaz de detener la reacción de polimerización. A modo de ejemplo, pueden mencionarse las bases de Lewis. El agua y las mezclas que contienen al menos un 30 %, ventajosamente un 40 %, en peso de agua son preferentes. A modo de ejemplo, un reactor de 20 m<sup>3</sup> necesita aproximadamente de 8 a 20 litros y un reactor de 60 m<sup>3</sup> necesita aproximadamente de 15 a 30 litros.

La presente invención se refiere también a un sistema para inyectar el agente inactivante (agua) en el reactor que comprende al menos un recipiente de almacenamiento, medios para transferir (en adelante "línea de transferencia") el agente inactivante (agua) del recipiente de almacenamiento al reactor de polimerización, medios para mantener dicho recipiente a presión superior a la del reactor de polimerización y, como tal, la línea de transferencia comprende sucesivamente desde el recipiente de almacenamiento hasta el reactor al menos un orificio restringido y una válvula automática cerrada en operaciones normales. El recipiente de almacenamiento del agente inactivante (agua) se somete a presión usando botellas de nitrógeno. Cuando se requiere inactivar la reacción, la válvula automática se abre durante un periodo seleccionado (al menos dos veces el tiempo de ciclo del reacción); el orificio restringido está diseñado para introducir en el reactor un caudal de agente inactivante (agua) determinado. En una realización preferente, el recipiente de almacenamiento contiene exactamente la cantidad

requerida de agente oxidante (agua) para inactivar la polimerización. Al inactivar la reacción, es necesario que esté abierta la válvula automática.

Ventajosamente, el agente inactivante (agua) se inyecta durante entre 2 y 10 veces el tiempo de ciclo y preferentemente entre 2 y 6 veces el tiempo de ciclo.

5 Puede mezclarse el agua con cualquier componente para evitar la congelación en invierno o en climas fríos. Ventajosamente, el agua se mezcla con isopropanol en proporciones de 50/50 en peso.

10 En el caso de reactores de bucle múltiple, el agente inactivante puede inyectarse en todos los bucles o sólo en determinados bucles. Ventajosamente, la inyección se realiza en cada bucle, considerándose cada bucle como un reactor individual.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para inactivar una polimerización de olefinas en fase líquida en continuo catalizada, en la que el catalizador es un catalizador de Ziegler-Natta o metalloceno, en el que se inyecta una cantidad predeterminada de agente inactivante en el reactor durante al menos dos veces el tiempo de ciclo del reactor.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agente inactivante se inyecta durante 2 a 10 veces el tiempo de ciclo.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el agente inactivante se inyecta durante 2 a 6 veces el tiempo de ciclo.
4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el reactor produce polietileno.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el polietileno es HDPE.
- 20 6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el reactor es un reactor de bucle.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el reactor es uno de bucle doble.
- 25 8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente inactivante es una mezcla que comprende al menos un 30 % en peso de agua.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el agente inactivante es agua con isopropanol en proporciones de 50/50 en peso.