

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Se concede el Registro.  
discriminar Prioridades

10 ES	11 NUMERO	10 A1
	479.685	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	18-4-79	

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:	22 FECHA	23 PAIS
21 NUMERO		
897.512	18 de abril de 1.978	EE.UU. de A.
964.989	30 de noviembre de 1.978	EE.UU. de A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	E08F 2/34, 10/00	

64 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA LA PRODUCCION EN FASE GASEOSA A BAJA PRESION DE POLIMEROS PARTICULADOS SOLIDOS.

71 SOLICITANTE (S)

UNION CARBIDE CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

270 Park Avenue, New York, State of New York, 10017, EE.UU, de A.

72 INVENTOR (ES)

GARY LEIGH BROWN., DAVID FRANKLIN WARNER., JAE HWANG BYON

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Esta invención se relaciona con un procedimiento continuo en fase gaseosa, a baja presión, para la producción de polímeros particulados sólidos durante una reacción de polimerización exotérmica en un sistema reactor de lecho fluido, vertical, de diámetro uniforme, cuyo procedimiento comprende alimentar un catalizador de polimerización y una corriente gaseosa que contiene al menos un monómero polimerizable a un lecho fluido de partículas poliméricas; y separar el calor exotérmico de reacción por medios de refrigeración indirecta en el reactor; y separar el polímero particulado seco. Igualmente, esta invención se relaciona con un sistema reactor de lecho fluido, vertical, de diámetro uniforme, que contiene, en el reactor, un medio para la refrigeración indirecta.

Las patentes USA Nos. 4.011.382 y 4.003.712 describen un proceso de lecho fluido en fase gaseosa para preparar polímeros olefínicos en presencia de un catalizador de alta actividad. Concretamente, la patente USA No. 4.011.382 describe que puede obtenerse comercialmente polietileno de baja densidad a presiones inferiores a  $70 \text{ kg/cm}^2$ , en una reacción en fase gaseosa, en ausencia de disolventes, empleando catalizadores seleccionados que contienen cromo y titanio (y opcionalmente flúor) bajo condiciones operativas específicas en un proceso de lecho fluido.

En dichas patentes el reactor de lecho fluido se describe preferiblemente como un reactor vertical que tiene una sección inferior cilíndrica y una sección superior con una sección transversal superior a la de la sección inferior, describiéndose dicha sección superior como una zona de reducción de velocidad.

En el proceso de fluidificación, la porción de

la corriente gaseosa que no reacciona en el lecho fluido constituye la corriente de reciclo, la cual se separa de la zona de polimerización pasándola a la citada zona de reducción de velocidad situada por encima del lecho. En la zona de reducción de  
5 velocidad, la velocidad de la corriente de reciclo se reduce, permitiendo que las partículas arrastradas caigan de nuevo al lecho. La separación de partículas de la corriente de reciclo puede facilitarse mediante un ciclón. El empleo de una zona reductora de velocidad y de un ciclón, parece ser necesario para evitar  
10 que las partículas finas arrastradas en el gas sean transportadas al sistema de reciclo en donde se acumularían y causarían la obstrucción del intercambiador de calor. En un reactor de lecho fluido con una zona de reducción de velocidad superior de sección transversal mayor que la de la sección inferior del lecho,  
15 las secciones superior e inferior están conectadas por una sección de transición que tiene paredes inclinadas. Cuando se utiliza dicho reactor de lecho fluido, una porción de las partículas finas arrastradas por el gas en la zona de polimerización de la sección inferior y separadas de la corriente de reciclo en la zona de reducción de velocidad, caen sobre las paredes inclinadas de la sección de transición. Estas partículas finas se acumularán en el transcurso del tiempo. Puesto que las partículas finas contienen catalizador activo, las mismas reaccionan con el monómero presente en el reciclo, formando láminas  
20 sólidas que pueden crecer hasta bloquear el flujo de gas de reciclo o caer por las paredes inclinadas de la sección de transición del reactor para ir a parar a la zona de polimerización. En la zona de polimerización, estas láminas bloquean el Flujo de gas en una porción del lecho por encima de la lámina,  
25 lo cual se traduce en una menor fluidificación y también la fu-  
30

sión de las partículas poliméricas en la región sin fluidificar como consecuencia de la ausencia de separación de calor de las partículas por el gas. De este modo, pueden formarse grandes trozos de polímero que pueden bloquear toda la zona de polimerización a menos que la reacción se detenga y se separen las láminas. Para reducir al mínimo la formación de láminas sobre las paredes inclinadas de la sección de transición, es necesario operar el reactor con la superficie superior del lecho fluidificado en o ligeramente por debajo del fondo de la sección de transición. La operación a este nivel hace que las partículas grandes del lecho fluidificado sean lanzadas sobre las paredes inclinadas de la sección de transición debido al estallido de las burbujas gaseosas en la superficie del lecho fluido, tendiendo con ello a barrer las partículas finas más reactivas de las paredes inclinadas para caer de nuevo en el lecho fluido. Esto requiere la operación a un nivel de lecho fluido esencialmente constante y evitar la reducción de dicho nivel para facilitar las transiciones o puesta en marcha.

En la patente USA No. 3.298.792 se describe un medio para reducir al mínimo la acumulación de láminas sobre las paredes inclinadas de un lecho fluido, especialmente un rascador situado verticalmente y accionado por un eje accionador para separar las partículas que se adhieren a las paredes. Esta técnica trabaja bien en un reactor pequeño de lecho fluido de acuerdo con los ejemplos de dicha patente, pero el funcionamiento de dicho dispositivo sobre un reactor grande a escala comercial es difícil y acaso imposible. El lecho fluido de dicha patente tiene una forma cónica con un diámetro más pequeño en el fondo del reactor que en la parte superior; de este modo, tiene paredes inclinadas tanto en la sección de lecho fluido

o zona de polimerización como en la sección de reducción de velocidad por encima de la zona de polimerización. El rascador verticalmente situado separa las partículas que se adhieren a la pared tanto en las zonas de polimerización como de reducción de velocidad del reactor. En las patentes USA Nos. 3.300,457 y 4.012.573, por ejemplo, se describen medios para agitar un lecho fluido vertical y/o separar partículas adheridas a las paredes del reactor.

Se ha encontrado ahora que es posible operar un reactor de polimerización de lecho fluido sin la zona de reducción de velocidad o ciclón para separar las partículas finas del gas, lo cual se traduce en muchas ventajas. La ventaja más importante es que se elimina la formación de láminas sobre las paredes inclinadas de la zona de transición. Esto se traduce en una frecuencia mucho más reducida de interrupción del reactor para separar las láminas del mismo. Una segunda ventaja es que puede variarse la profundidad del lecho en la zona de polimerización en una amplia gama permitiendo una gama bastante incrementada de caudales del reactor con un buen funcionamiento. La capacidad de variar la profundidad del lecho permite también la producción de una cantidad mínima de material contaminado cuando se altera la producción de un producto a la producción de un nuevo producto. Esto se efectúa disminuyendo el lecho a cierto nivel mínimo antes de llevar a cabo el cambio de producto y manteniendo el lecho en el nivel mínimo hasta que el producto a obtener satisface la nueva especificación del producto.

La velocidad de producción por unidad de volumen del lecho usado (gramos de producto por hora por litro) puede aumentarse normalmente durante el cambio de producto a un nivel de lecho reducido, puesto que la capacidad de separación de calor

y capacidad de descarga de producto del sistema se dimensionan para la operación a un volumen de lecho normal. Esto permite una reducción en el tiempo de cambio así como en el volumen de resina producida durante un cambio de producto.

5                    Otra ventaja del reactor de diámetro uniforme es que se requiere una carga inicial más pequeña de material en polvo para comenzar el proceso con éxito sin formación de láminas. El costo de fabricación de un reactor de lecho fluido sin la zona de reducción de velocidad de gran sección transversal, 10 se reduce sustancialmente debido a que no se requiere la porción de mayor diámetro ni tampoco la zona de transición con lados inclinados. El arrastre de partículas se aumenta en la operación sin la zona de reducción de velocidad, ciclón o filtro, normalmente en un factor de 100 a 1000 veces. Se supone que este aumento en la concentración de partículas en la corriente de reciclo 15 haría inoperable al reactor causando la acumulación de finos en los conductos de reciclo y sobre la placa distribuidora situada por debajo del lecho. Por otra parte, se supone que las partículas harían inoperable al compresor de reciclo por abrasión o por acumulación de partículas sobre las partes móviles 20 del compresor. Sorprendentemente, se ha encontrado que si la velocidad en todas las porciones del conducto de reciclo se mantiene elevada y que si el sistema de reciclo está proyectado para reducir al mínimo las áreas de baja velocidad o zonas muertas, la acumulación de partículas en los conductos de reciclo y 25 en la placa distribuidora no constituye un problema. Igualmente, se ha encontrado que la acumulación de partículas sobre las partes móviles del compresor es mínima de manera que no afecta a su operación o eficacia y que las partículas poliméricas finas 30 que son arrastradas no causan la abrasión del compresor. Sin

embargo, se ha encontrado que las partículas finas se acumulan rápidamente sobre el intercambiador de calor. La posibilidad de acumulación de partículas en el intercambiador de calor puede eliminarse por instalación de medios de enfriamiento dentro del lecho fluido mismo; el llamado refrigerador interno. Puesto que el gas se utiliza como medio de transferencia térmica con un refrigerador externo, la velocidad de reacción se limita previamente por la velocidad del gas a través del lecho la cual tiene que permanecer en un valor suficientemente bajo para no arrastrar grandes cantidades de sólidos del lecho, todavía suficientemente alto, para permitir la adecuada separación de calor. Los medios de enfriamiento interno separan calor de reacción directamente de las partículas sólidas y la velocidad del gas puede ser mucho más baja, utilizando así considerablemente menos energía. En adición, y puesto que la separación de calor es independiente de la velocidad de flujo masico gaseoso, la presión del reactor puede disminuirse también hasta un límite definido por los factores cinéticos de polimerización. En el caso de que los tubos de refrigeración estén empotrados verticalmente en el lecho fluido de la presente invención, dichos tubos tienden a disuadir la aglomeración de grandes burbujas, aumentando así la calidad de la fluidificación. Cuando las burbujas se aglomeran en un lecho fluido, lo cual es su tendencia natural a medida que suben por el lecho, el gas es expulsado de los bordes del lecho hacia el centro lo cual disminuye la capacidad de mezclado cerca de las paredes, haciendo así que el lecho no sea homogéneo. Los tubos verticales, que actúan como tabiques, tienden a disuadir la emigración de burbujas hacia el centro del lecho y a incrementar el mezclado cerca de las paredes.

30                    Cuando se emplea la refrigeración externa en un

lecho fluído en fase gaseosa, el gas que entra en el fondo del lecho está más frío que el lecho mismo. Puesto que las propiedades físicas de los polímeros preparados con ciertos catalizadores son sensibles a la temperatura, la porción inferior del lecho que está más fría produce polímeros con diferentes propiedades físicas. Estas partículas se mezclan entonces con el resto del lecho lo cual causa, en particular, la ampliación de la distribución del peso molecular del polímero. Empleando medios de refrigeración interna, el calor se separa del polímero mismo y por consiguiente el gas fluidificante de entrada se encuentra a la misma temperatura que todo el lecho fluído.

Otro problema encontrado con los refrigeradores externos es que los oligómeros de bajo peso molecular que se producen durante la polimerización y que son volátiles a las temperaturas del reactor, pueden condensar sobre la superficie fría del refrigerador externo y causar la adherencia de los finos al intercambiador de calor lo cual se traduce en un mayor grado de obstrucción. Por otra parte, cuando se preparan copolímeros de olefinas, empleando comonómeros de punto de ebullición relativamente alto, los monómeros pueden condensar también en un refrigerador externo causando el bloqueo del intercambiador de calor. Esta condensación no puede suceder empleando los medios de refrigeración interna puesto que el sistema de reciclo se encuentra a la misma temperatura que el reactor.

Se ha encontrado ahora que pueden obtenerse polímeros o copolímeros con residuos catalíticos relativamente bajos, para fines comerciales, mediante un proceso en fase gaseosa a baja presión, si al menos un monómero polimerizable se polimeriza o copolimeriza en presencia de un catalizador de polimerización en un sistema reactor de lecho fluído, vertical, de diámetro uni

forme, que contiene medios de refrigeración indirecta en el reactor para separar el calor exotérmico de reacción.

5 El objeto de esta invención es producir polímeros, particularmente polímeros olefínicos, en un sistema reactor mejo-  
rado, que proporciona una mayor flexibilidad y continuidad ope-  
rativas, mediante el empleo de un reactor de lecho fluido ver-  
tical de diámetro uniforme y con una altura de lecho variable,  
utilizando medios de refrigeración interna indirecta para sepa-  
rar el calor generado por la polimerización dentro del lecho  
10 fluido.

La figura 1 muestra un sistema reactor de lecho fluido vertical con un refrigerador interno.

1. Los polímeros olefínicos

15 Los polímeros olefínicos que se preparan según las enseñanzas de la presente invención son materiales sólidos. Los polímeros de etileno tienen densidades de 0,91 a 0,97 inclusive aproximadamente e índices de fusión de 0,1 a 100 o más aproxima-  
damente.

20 Los polímeros olefínicos aquí producidos se preparan por homopolimerización o copolimerización de una o más alfa-olefinas que contienen de 2 a 12 átomos de carbono inclusive, aproximadamente. Los otros monómeros de alfa-olefinas pueden ser monoolefinas o diolefinas no conjugadas.

25 Las mono-alfa-olefinas que pueden ser polimerizadas incluyen etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, 3-metil-  
buteno-1, hexeno-1, 4-metil-penteno-1, 3-etilbuteno-1, hepteno-1, octeno-1, deceno-1, 4,4-dimetilpenteno-1, 4,4-dietilhexeno-1,  
3,4-dimetilhexeno-1, 4-butil-1-octeno, 5-etil-1-deceno, 3,3-di-  
metilbuteno-1, y similares. Las diolefinas que pueden ser emplea-  
30 das incluyen 1,5-hexadieno, dicitlopentadieno, etilidennorbor-

нено y otras diolefinas no conjugadas.

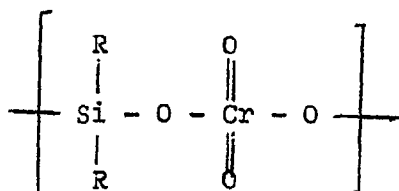
2. El catalizador de alta actividad

El catalizador empleado en esta invención es un catalizador de alta actividad que contiene metal de transición, preferiblemente cromo y/o titanio. Por el término "catalizador de alta actividad" se quiere dar a entender que debe tener un nivel de productividad igual o superior a 50.000 kg y con preferencia igual o superior a 100.000 kg de polímero por kg de metal de transición en el catalizador. Esto es así debido a que los procesos en fase gaseosa en lecho fluido no utilizan normalmente métodos para la separación de los residuos catalíticos. De este modo, el residuo catalítico en el polímero debe ser tan pequeño que pueda permanecer en el polímero sin provocar con ello problemas indebidos a las manos del fabricante de la resina y/o del consumidor final. Los bajos contenidos en residuos catalíticos son importantes cuando el catalizador se prepara con material que contiene cloro, tal como cloruros de titanio, magnesio y/o aluminio, utilizados en algunos de los catalizadores denominados Ziegler o Ziegler-Natta. Los altos valores de cloro residual en una resina de moldeo causarán problemas de picaduras y corrosión sobre las superficies metálicas de los dispositivos de moldeo.

Los catalizadores de alta actividad conteniendo metales de transición, que pueden ser usados en la práctica de esta invención, incluyen los siguientes:

I. Los catalizadores de cromato de sililo descritos en la Patente USA No. 3.324.101 de Baker y Carrick y en la Patente USA No. 3.324.095 de Carrick, Karapinka y Turbett, las cuales se incorporan aquí únicamente con fines de referencia. Los catalizadores de cromato de sililo están caracterizados por

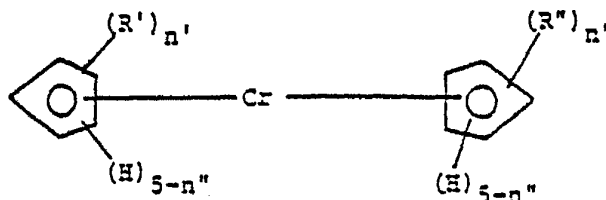
la presencia, en los mismos, de un grupo de fórmula:



en la que R es un grupo hidrocarbilo de 1 a 14 átomos de carbono. Los catalizadores de cromato de sililo preferidos son los cromatos de bis-triarilsililo y más preferiblemente el cromato de bistrifenilsililo.

Este catalizador se emplea sobre un soporte, tal como sílice, alúmina, toria, zirconia y similares, pudiéndose utilizar igualmente otros soportes tales como negro de humo, celulosa microcristalina, las resinas intercambiadoras de iones no sulfonadas y similares.

II: Los compuestos de bis(ciclopentadienil)cromo (II) descritos en la Patente USA No. 3.879.368, cuya patente se incorpora unicamente con fines de referencia. Estos compuestos de bis(ciclopentadienil)cromo (II) tienen la siguiente fórmula:



en la que R' y R'' pueden ser iguales o diferentes y representan radicales hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono inclusive, y n' y n'' pueden ser iguales o diferentes y representan enteros

de 0 a 5 inclusive. Los radicales hidrocarburo R' y R" pueden ser saturados o insaturados e incluyen radicales alifáticos, alicíclicos y aromáticos tales como radicales metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, alilo, fenilo y naftilo.

5

Estos catalizadores se emplean sobre un soporte como anteriormente se ha descrito.

III. Los catalizadores descritos en la Patente USA No. 4.011.382 la cual se incorpora aquí unicamente con fines de referencia. Estos catalizadores contienen cromo y titanio en forma de óxidos y, opcionalmente, fluor y un soporte. Los catalizadores contienen, basado en el peso combinado de soporte y cromo, titanio y fluor, de 0,05 a 3 % en peso y con preferencia de 0,2 a 1 % en peso de cromo (calculado como cromo), de 1,5 a 9 % en peso y con preferencia de 4 a 7 % en peso de titanio (calculado como titanio) y de 0 a 2,5 % en peso y con preferencia de 0,1 a 1 % en peso de fluor (calculado como fluor), aproximadamente.

10

15

Los compuestos de cromo que pueden ser utilizados incluyen  $\text{CrO}_3$  o cualquier compuesto de cromo que sea oxidable a  $\text{CrO}_3$  bajo las condiciones de activación empleadas. Al menos una porción del cromo en el catalizador activo y soportado debe encontrarse en estado exavalente. Otros compuestos de cromo distintos al  $\text{CrO}_3$  que pueden ser utilizados, se describen en las Patentes USA Nos. 2.825.721 y 3.622.521 (las cuales se incorporan unicamente con fines de referencia) e incluyen acetil-acetonato crómico, nitrato crómico, acetato crómico, cloruro crómico, sulfato crómico y cromato de amonio.

20

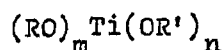
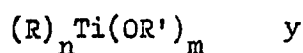
25

Los compuestos de cromo solubles en agua, tal como  $\text{CrO}_3$ , son los compuestos preferidos para utilizarse en la depo-

30

sición del compuesto de cromo sobre el soporte a partir de una solución del compuesto. También pueden utilizarse los compuestos de cromo solubles en disolventes orgánicos.

5 Los compuestos de titanio que pueden ser usados incluyen todos aquellos que son oxidables a  $TiO_2$  bajo las condiciones de activación usadas, e incluyen aquellos descritos en la patente USA No. 3.622.521 y solicitud de patente holandesa No. 72-10881 (las cuales se incorporan aquí únicamente con fines de referencia). Estos compuestos incluyen aquellos  
10 que tienen las estructuras



en donde m es 1, 2, 3 ó 4; n es 0, 1, 2 ó 3 y  $m + n = 4$ , y



15 en donde R es un grupo alquilo, arilo o cicloalquilo de 1 a 12 átomos de carbono y combinaciones de los mismos, tales como aralquilo, alcarilo y similares, R' es R, ciclopentadienilo y grupos alquenoilo de 2 a 12 átomos de carbono, tales como etenilo, propenilo, isopropenilo, butenilo y similares; y X es cloro,  
20 bromo, flúor o yodo.

De éste modo, los compuestos de titanio incluyen tetracloruro de titanio, tetraisopropóxido de titanio y tetrabutóxido de titanio. Los compuestos de titanio se depositan más convenientemente sobre el soporte a partir de una solución  
25 en un disolvente hidrocarbonado.

El titanio (como Ti) está presente en el catalizador, con respecto al cromo (como Cr) en una relación molar aproximada de 0,5 a 180 y con preferencia de 4 a 35. Los compuestos de flúor que pueden ser utilizados incluyen fluoruro

de hidrógeno o cualquier compuesto de flúor que proporcione fluoruro de hidrógeno bajo las condiciones de activación empleadas. Otros compuestos de flúor distintos al fluoruro de hidrógeno, que pueden ser utilizados, se describen en la solici-  
5 tud de patente holandesa No. 72-10881. Estos compuestos incluyen hexafluorsilicato de amonio, tetrafluorborato de amonio y hexafluortitanato de amonio. Los compuestos de flúor se depositan convenientemente sobre un soporte a partir de una solución acuosa de los mismos o mediante mezcla en seco de los com-  
10 puestos sólidos de flúor con los otros componentes del catalizador antes de la activación.

Los materiales de óxidos inorgánicos que pueden ser utilizados como soportes en las composiciones catalíticas, son materiales porosos que tienen una elevada área superficial, es  
15 decir, un área superficial del orden de 50 a 1.000 m<sup>2</sup>/g aproximadamente y un tamaño medio de partícula de 50 a 200 micras aproximadamente. Los óxidos inorgánicos que pueden ser usados incluyen sílice, alúmina, toria, zirconia y otros óxidos inorgánicos comparables, así como mezclas de dichos óxidos.

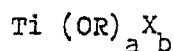
El soporte del catalizador, que puede tener depositado sobre el mismo al compuesto de cromo y/o flúor, deberá secarse antes de ponerse en contacto con el compuesto de tita-  
20 nio. Esto se efectúa normalmente calentando o presecando el soporte del catalizador con un gas inerte seco o aire seco antes de su empleo. Se ha encontrado que la temperatura de se-  
25 cado tiene un efecto apreciable sobre la distribución del peso molecular e índice de fusión del polímero producido. La temperatura de secado preferida es de 100 a 300°C.

La activación del catalizador soportado puede  
30 efectuarse a una temperatura aproximada a su temperatura de

sinterización. El paso de una corriente de aire u oxígeno seco a través del catalizador soportado durante la activación, facilita el desplazamiento del agua del soporte. Serán suficientes las temperaturas de activación de unos 300 a 900°C, durante un periodo de 6 horas aproximadamente, en el caso de que se utilice aire u oxígeno bien seco, no permitiéndose que la temperatura sea tan alta como para causar la sinterización del soporte.

IV. Los catalizadores descritos en la solicitud USA No. de serie 892.325, presentada el 31 de marzo de 1.978, a nombre de F.J. Karol et al y titulada "preparación de copolímeros de etileno en un reactor de lecho fluido" y perteneciente a la entidad solicitante de la presente invención. Estos catalizadores comprenden al menos un compuesto de titanio, al menos un compuesto de magnesio, al menos un compuesto donador de electrones, al menos un compuesto activador y al menos un material soporte inerte, como más abajo se define.

El compuesto de titanio tiene la estructura:



en donde R es un radical hidrocarburo alifático o aromático  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{14}$ , o  $\text{COR}'$  en donde R' es un radical hidrocarburo alifático o aromático  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{14}$ , X se elige entre cloro, bromo, yodo, a es 0 ó 1, b es de 2 a 4 inclusive y  $a + b = 3$  ó 4.

Los compuestos de titanio pueden usarse individualmente o en combinación de los mismos, e incluyen  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_3$ ,  $\text{Ti}(\text{OCOCH}_3)\text{Cl}_3$  y  $\text{Ti}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_3$ .

El compuesto de magnesio tiene la estructura:



en donde X se elige entre cloro, bromo o yodo. Tales compuestos de magnesio pueden usarse individualmente o en combinaciones de los mismos e incluyen  $MgCl_2$ ,  $MgBr_2$  y  $MgI_2$ . El cloruro de magnesio anhidro es el compuesto de magnesio particularmente preferido.

5                    Se emplean aproximadamente 0,5 a 56 y con preferencia 1 a 10 moles del compuesto de magnesio por mol del compuesto de titanio, en la preparación de los catalizadores usados en la presente invención.

10                   El compuesto de titanio y el compuesto de magnesio deberán utilizarse en una forma que facilite su disolución en el compuesto donador de electrones, como más abajo se describirá.

15                   El compuesto donador de electrones es un compuesto orgánico líquido a  $25^{\circ}C$  y en el cual son parcial o completamente solubles el compuesto de titanio y el compuesto de magnesio. Los compuestos donadores de electrones son conocidos como tales o como bases de Lewis.

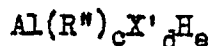
20                   Los compuestos donadores de electrones incluyen compuestos tales como ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos, éteres alifáticos, éteres cíclicos y cetonas alifáticas. Entre estos compuestos donadores de electrones los preferidos son los ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos alifáticos saturados  $C_1$  a  $C_4$ ; ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos aromáticos  $C_7$  a  $C_8$ ; éteres alifáticos  $C_2$  a  $C_8$  y con preferencia  $C_3$  a  $C_4$ ; éteres cíclicos  $C_3$  a  $C_4$  y preferiblemente mono- o di-éter cíclico  $C_4$ ; cetonas alifáticas  $C_3$  a  $C_6$  y preferiblemente  $C_3$  a  $C_4$ . Los compuestos donadores de electrones más preferidos incluyen formato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, éter etílico, éter hexílico, te-

trahidrofurano, dioxano, acetona y metilisobutilcetona.

Los compuestos donadores de electrones pueden utilizarse individualmente o en combinaciones de los mismos.

Se utilizan aproximadamente de 2 a 85 y con preferencia de 3 a 10 moles del compuesto donador de electrones por mol de titanio.

El compuesto activador tiene la estructura:



en donde X' es Cl ó  $\text{OR}'_4$ ;  $\text{R}'_1$  y  $\text{R}^{\prime\prime}$  son iguales o diferentes y representan radicales hidrocarburo saturado  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_4$ ; d es de 0 a 1,5; e es 1 ó 0; y  $c + d + e = 3$ .

Dichos compuestos activadores pueden utilizarse individualmente o en combinaciones de los mismos, e incluyen  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ,  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ ,  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ ,  $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$  y  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ .

En la activación de los catalizadores empleados en la presente invención, se emplean aproximadamente de 10 a 400 y con preferencia de 10 a 100 moles del compuesto activador por mol del compuesto de titanio.

Los materiales de soporte son materiales sólidos, particulados, e incluyen materiales inorgánicos tales como óxidos de silicio y aluminio y tamices moleculares, así como materiales orgánicos tales como polímeros olefínicos, por ejemplo, polietileno. Los materiales soporte se emplean en forma de polvos secos que tienen un tamaño medio de partículas de 10 a 250 micras aproximadamente y con preferencia de 50 a 150 micras aproximadamente. Estos materiales son también preferiblemente porosos y tienen un área superficial igual o superior a 3 y

con preferencia igual o superior a  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ . El material soporte deberá estar seco, es decir, libre de agua absorbida. El secado del material soporte se efectua calentándolo o presecándolo con un gas inerte seco antes de su empleo. El material soporte se-  
5 secado inorgánico puede tratarse también con aproximadamente 1 a 8 % en peso de uno o más de los compuestos de alquil-aluminio descritos anteriormente, para activar adicionalmente el soporte.

### 3. El sistema de reacción de lecho fluidificado

10 En la figura 1 se ilustra un sistema de reacción en lecho fluidificado que puede ser utilizado en la práctica del proceso de la presente invención. Con referencia a dicha figura, el reactor 10 consiste en una zona de reac-  
15 ción 12 que comprende un lecho de partículas de polímero en crecimiento, partículas poliméricas formadas y una cantidad menor de partículas catalíticas fluidificadas por el flujo continuo de componentes gaseosos polimerizables y modificadores en forma de alimentación de reposición y gas de recicló a través de la zona de reacción. Para mantener  
20 un lecho fluidificado viable, la velocidad de flujo másico de gas a través del lecho debe encontrarse por encima del flujo mínimo requerido para la fluidificación y con preferencia se utiliza de aproximadamente 1,5 a 10 veces  $G_{mf}$  y más preferible-  
25 mente de 2 a 6 veces  $G_{mf}$ . El término  $G_{mf}$  se emplea en la forma aceptable como abreviatura para el flujo másico gaseoso mínimo requerido para conseguir la fluidificación, C.Y. Wen y Y. H. Yu, "Mechanics of Fluidization", Chemical Engineering Progress Symposium Series, Vol. 62, p. 100-111 (1966).

30 Es esencial que el lecho contenga siempre partículas para evitar la formación de "manchas calientes" localizadas y

para atrapar y distribuir el catalizador particulado por toda la zona de reacción. Al comienzo, la zona de reacción se carga normalmente con una base de partículas poliméricas particuladas antes de iniciar el flujo gaseoso. Dichas partículas pueden ser de naturaleza idéntica al polímero a formar o de naturaleza diferente. Cuando son diferentes, se extraen con las partículas poliméricas formadas deseadas como primer producto. Eventualmente, un lecho fluidificado de las partículas poliméricas deseadas puede suplantar al lecho del comienzo.

El compuesto precursor parcialmente o totalmente activado (el catalizador) usado en el lecho fluidificado, se almacena preferiblemente para su servicio en un recipiente 32 bajo un manto gaseoso que sea inerte al material almacenado, tal como nitrógeno o argón.

La fluidificación se consigue mediante una elevada velocidad de reciclo gaseoso al lecho y a través del mismo, normalmente del orden de 50 veces aproximadamente la velocidad de alimentación de gas de reposición. El lecho fluidificado tiene la apariencia general de una masa densa de partículas viables tal y como se crea por la percolación del gas a través del lecho. La caída de presión a través del lecho es igual o ligeramente superior a la masa del lecho dividido por el área en sección transversal. De este modo, depende de la geometría del reactor.

El gas de reposición se alimenta al lecho a una velocidad igual a la velocidad a la cual se extrae el producto polimérico particulado. La composición del gas de reposición se determina mediante un analizador de gases 16 situado por encima del lecho. El analizador de gases determina la composición del

gas a reciclar y la composición del gas de reposición se ajusta en consecuencia para mantener una composición gaseosa esencialmente constante dentro de la zona de reacción.

5 Para asegurar la fluidificación completa, el gas de reciclado y, cuando se desee, parte del gas de reposición se devuelven al reactor en el punto 18 por debajo del lecho. En este punto existe una placa de distribución de gas 20 por encima del punto de reciclado para facilitar la fluidificación del lecho.

10 La porción de la corriente gaseosa que no reacciona en el lecho constituye el gas de reciclado que se extrae de la zona de polimerización a través de una zona de desacoplamiento 14 por encima del lecho en donde las partículas arrastradas tienen la oportunidad de caer de nuevo al lecho.

15 El gas de reciclado se comprime entonces en un compresor 25 y se devuelve al reactor. El reactor 10 contiene un refrigerador interno que consiste en un tubo 50 situado dentro del lecho fluido a través del cual el calor de reacción se elimina a un refrigerante. Aunque en la figura 1 se muestran tubos desnudos como refrigerador interno, podrían utilizarse varios tipos de refrigeradores tales como tubos finos o serpentines de placas.

20 La temperatura de la resina en el lecho se controla ajustando la temperatura y/o la velocidad de flujo del refrigerante que fluye al interior del refrigerador interno, tal y como se requiera para mantener el lecho a una temperatura esencialmente constante.

25 Separando el calor de reacción de forma constante, parece que no existe, dentro del lecho, ningún gradiente de temperatura notable. Puesto que el gas de reciclado no es enfriado,

30

la temperatura del gas que entra en el lecho fluido 12 a través de la placa distribuidora 20 se encuentra esencialmente a la misma temperatura que el gas de recicló que abandona el lecho a través de la sección de desacoplamiento de transporte 14.

5                   La placa de distribución 20 juega un papel importante en el funcionamiento del reactor. El lecho fluidificado contiene partículas poliméricas particuladas en crecimiento y formadas, así como partículas catalíticas. Puesto que las partículas poliméricas están calientes y posiblemente activas, debe  
10 evitarse que sedimenten, en el caso de que se permita existir una masa quiescente, cualquier catalizador activo allí contenido que pueda continuar reaccionando y causar la fusión. Por consiguiente, es importante la difusión del gas de recicló a través del lecho a una velocidad suficiente para mantener la  
15 fluidificación en la base del lecho. La placa de distribución 20 sirve para esta finalidad y puede ser una placa tamíz, ranurada, una placa perforada, una placa del tipo de campana de burbujas o similares. Los elementos de la placa pueden ser todos ellos estacionarios o bien la placa puede ser del tipo móvil como se describe en la Patente USA No. 3.298.792. Cualquiera que sea su diseño, debe difundir el gas de recicló a través  
20 de las partículas en la base del lecho, para mantenerlas en estado fluidificado, sirviendo también para soportar un lecho quiescente de partículas de resina cuando el reactor se encuentre fuera de funcionamiento.  
25

Puede emplearse hidrógeno como agente de transferencia de cadenas en la reacción de polimerización de la presente invención. La relación empleada de hidrógeno/etileno variará

entre 0 y 2 moles aproximadamente de hidrógeno por mol del monómero en la corriente gaseosa.

5 En la corriente gaseosa puede estar presente también cualquier gas inerte para el catalizador y reactantes. El compuesto activados se añade preferiblemente al sistema de reacción en la línea de reciclo. Por tanto, el activador puede alimentarse al sistema de reciclo de gas desde el distribuidor 27 a través de la línea 27A.

10 Es esencial operar el reactor del lecho fluidificado a una temperatura por debajo de la temperatura de fusión de las partículas poliméricas. Para asegurar que dicha fusión no se presenta, son convenientes las temperaturas operativas situadas por debajo de la temperatura de fusión. Para la producción de copolímeros de etileno en el proceso de esta invención,  
15 se prefiere una temperatura operativa de 30 a 125°C aproximadamente y más preferiblemente se usa una temperatura de 75 a 115°C aproximadamente.

20 El reactor de lecho fluidificado se hace funcionar a presiones de hasta 70 kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente y con preferencia de 3,5 a 24,5 kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente.

25 La composición precursora parcial o totalmente activada (catalizador) se inyecta en el lecho a una velocidad igual a su consumo en un punto 30 que se encuentra por encima de la placa distribuidora 20. Con preferencia, el catalizador se inyecta en un punto situado a 6,35-19,05 mm por encima del lecho. La inyección del catalizador en un punto por encima de la placa distribuidora constituye una característica importante de esta invención. Puesto que los catalizadores usados en la práctica de la invención son altamente activos, la inyección del catalizador totalmente activado en el área por debajo de la pla-  
30

ca distribuidora puede hacer que comience la polimerización, causando eventualmente la obstrucción de la placa distribuidora. Sin embargo, la inyección en el lecho viable facilita la distribución del catalizador por todo el lecho y tiende a evitar la formación de manchas localizadas de alta concentración de catali-  
5 zador que puede traducirse en la formación de "manchas calientes".

Se emplea un gas que sea inerte al catalizador, tal como nitrógeno o argon, para transportar la composición precursora parcial o completamente reducida y cualquier compuesto activador adicional o modificador no gaseoso que sea necesario, hasta el lecho.  
10

El grado de producción del lecho se controla por la velocidad de inyección de catalizador. La productividad del lecho puede aumentarse incrementando simplemente la velocidad de inyección del catalizador y disminuirse reduciendo esta última.  
15

Puesto que cualquier cambio en la velocidad de inyección del catalizador alterará la velocidad de generación del calor de reacción, la temperatura y/o flujo del refrigerante del refrigerador interno se ajusta ascendente o descendente para controlar el cambio en la velocidad o grado de generación de calor. Esto asegura el mantenimiento de una temperatura esencialmente constante en el lecho. La instrumentación completa del lecho fluidificado y del sistema de refrigeración interno es desde luego necesaria para detectar cualquier cambio de temperatura en el lecho al objeto de que el operador pueda llevar a cabo el ajuste adecuado en la temperatura y/o flujo del refrigerante.  
20  
25

Bajo un juego determinado de condiciones opera-  
30

5           ativas, el lecho fluidificado se mantiene a una altura esencialmente constante extrayendo una porción del lecho como producto en una proporción igual a la proporción de formación del producto polimérico particulado. Puesto que la velocidad de generación de calor está directamente relacionada con la formación de producto, la medición de la subida de temperatura del refrigerante a través del reactor (la diferencia entre la temperatura del refrigerante de entrada y la temperatura del refrigerante de salida) es determinativa del grado de formación de polímero particulado para una velocidad constante del refrigerante.

10

          El producto polimérico particulado se extrae conveniente y preferiblemente a través de la operación secuencial de un par de válvulas temporizadas 36 y 38 que definen una zona de segregación 40. Mientras la válvula 38 está cerrada, el gas se ventila a través de la línea 51. La válvula 38 se abre entonces para suministrar el producto a una zona de recuperación externa. La válvula 38 se cierra luego para esperar la siguiente operación de recuperación de producto.

15

          Por último, el reactor del lecho fluidificado está equipado con un sistema de ventilación adecuado para permitir la ventilación del lecho durante el inicio e interrupción del mismo. El reactor no requiere el empleo de medios agitadores y/o medios raspadores de las paredes del mismo.

20

          El sistema catalítico soportado altamente activo de esta invención proporcionará un producto de lecho fluidificado que tiene un tamaño medio de partícula comprendido entre aproximadamente 500 y 1.000 micras.

25

Para conseguir una buena operación, los medios refrigerantes pueden estar sumergidos en la porción de lecho fluido del reactor 10. Si los medios refrigerantes se extienden por encima o por debajo del lecho fluido, las partículas sedimentaran sobre las superficies no verticales y, puesto que las partículas contienen catalizador activo, tenderán a crecer y producir trozos de polímero sólido que obstruiran o impedirán el funcionamiento del reactor.

El medio refrigerante utilizado en el reactor puede ser un refrigerador o intercambiador de calor. El diseño de los medios refrigerantes tal que el área en sección transversal del medio refrigerante no reduzca el área en sección transversal libre del lecho de manera que la velocidad superficial local exceda en 10 veces la velocidad de fluidificación mínima. El área en sección transversal disponible para el flujo en el punto en donde el área en sección transversal del refrigerador interno es la más grande, es el área en sección transversal libre mínima.

El reactor descrito en la figura 1 puede ponerse en funcionamiento con una gama de relaciones de diámetro a altura de 1:1 a 1:10 aproximadamente. La profundidad mínima del lecho fluido depende del diseño de la placa distribuidora y del tamaño de burbujas y no del diámetro del reactor, mientras que la altura de desacoplamiento de transporte es una función compleja de la distribución del tamaño de partícula, velocidad gaseosa densidad de partículas, densidad del gas y de otros factores. La altura de la sección de desacoplamiento de transporte se calcula tal y como describen F.A. Zenz y D. F. Othmer, "Fluidization and Fluid Particle Systems", Reinhold Publishing Corp., 1960, pp. 374-387, cuyo artículo se incorpora aquí únicamente

con fines de referencia,

EJEMPLOS

Las propiedades de los polímeros producidos en los ejemplos se determinan por los siguientes métodos de ensayo:

5 Densidad: Para materiales que tienen una densidad inferior a 0,940, se utiliza el procedimiento ASTM-1505 y se acondiciona una placa durante una hora a 100°C para alcanzar la cristalinidad de equilibrio. Para ma-  
10 teriales que tienen una densidad igual o superior a 0,940, se emplea un procedimiento modificado en donde la placa de ensayo se acondiciona durante una hora a 120°C hasta alcanzar la cristalinidad de equili-  
15 brio, enfriándose entonces rápidamente a temperatura ambiente. Todos los valores de densidad se ofrecen en g/cm<sup>3</sup>. Las mediciones de densidad se efectúan en una columna de gradiente de densidad.

Indice de fusión (MI): ASTM D-1238- condición E - medido a 190°C y registrado como gramos por 10 minutos.

20 Velocidad de flujo (HLMI): ASTM D-1238 - condición F - medida a 10 veces el peso empleado en el ensayo anterior del índice de fusión.

Relación de flujo en fundido (MFR) =  $\frac{\text{velocidad de flujo}}{\text{índice de fusión}}$

25 Densidad aparente: La resina se vierte por vía de un embudo en un cilindro graduado en 100 ml hasta la línea de 100 ml sin agitar el cilindro y se determina el peso por diferencia.

Rendimiento espacial horario:

gramos de resina producida por hora por litro de volumen del lecho.

Preparación del catalizador

Catalizador A

5                   A una solución de la cantidad deseada de  $\text{CrO}_3$   
en tres litros de agua destilada, se añaden 500 g de un soporte  
de sílice porosa que tiene un tamaño medio de partícula de  
unas 60 micras y un área superficial de  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  aproxima-  
10                   damente. La mezcla de soporte y agua se agita y deja reposar  
durante 15 minutos aproximadamente. Se filtra luego para sepa-  
rar unos 2.200-2.300 ml de solución. La sílice cargada con  
 $\text{CrO}_3$  se seca entonces bajo una corriente de nitrógeno durante  
4 horas aproximadamente a  $200^\circ\text{C}$ .

15                   Se enlechan entonces unos 400 g del  $\text{CrO}_3$  sopor-  
tado en unos 2.000 ml de isopentano seco y a continuación se  
añade a la lechada la cantidad deseada de titanato de tetra-  
isopropilo. El sistema se mezcla entonces totalmente y a con-  
tinuación se seca el isopentano por calentamiento del reci-  
piente de reacción.

20                   El material seco se transfiere luego a un acti-  
vador (recipiente de calentamiento) y se añade, con mezcla, la  
cantidad deseada de  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . La composición se calienta  
entonces bajo nitrógeno a  $50^\circ\text{C}$  durante 1 hora aproximadamente  
y luego a  $150^\circ\text{C}$  durante 1 hora aproximadamente para asegurar  
25                   que la totalidad del isopentano ha sido separado y para sepa-  
rar lentamente residuos orgánicos del titanato de tetraisopro-  
pilo, al objeto de evitar cualquier peligro de fuego. La co-  
rriente de nitrógeno se sustituye entonces por una corriente  
de aire seco y la composición catalítica se activa a  $300^\circ\text{C}$  du-  
30                   rante 2 horas aproximadamente y luego a  $825^\circ\text{C}$  durante 8 horas  
aproximadamente. El catalizador activado se enfría entonces

con aire seco (a temperatura ambiente) a unos 150°C y se enfría adicionalmente desde 150 a temperatura ambiente con nitrógeno (a temperatura ambiente).

5 A continuación se ofrecen las cantidades de los compuestos de cromo, titanio y fluor que se añaden para proporcionar los niveles deseados de estos elementos en el catalizador activado:

<u>% en peso de compuesto añadido al soporte</u>		<u>% en peso de elemento en el catalizador activado</u>	
CrO <sub>3</sub>	0,6	Cr	0,3
Ti(isopropil) <sub>4</sub>	26	Ti	4,2
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	1,2	F	0,6

Catalizador B

15 En un activador (recipiente de calentamiento) se deshidratan unos 2.000 g de un soporte de sílice porosa que tiene un tamaño de partícula de 70 micras aproximadamente y un área superficial de 300 metros por gramo aproximadamente. La sílice se calienta a 400°C durante 2 horas aproximadamente y se calienta luego a 600°C durante 8 horas aproximadamente. La sílice deshidratada se enfría luego a temperatura ambiente pa-  
20 sando nitrógeno seco a través de la misma y se almacena bajo nitrógeno. Una porción de los 462 g de sílice deshidratada se enlecha entonces en unos 4.000 ml de isopentano seco a 70°C y se añaden entonces, con agitación, durante 1 hora, en un recipiente cerrado, unos 350 ml de bis-(ciclopentadienil)cromo  
25 II al 15 % en peso aproximadamente, es decir, cromofeno en tolueno, de manera que el isopentano no se desprenda por ebullición. El catalizador se seca entonces a 90°C durante 30 horas bajo una purga de nitrógeno y se almacena bajo nitrógeno. El catalizador final contiene aproximadamente 6 % en peso de cromo  
30 feno.

Catalizador C

El catalizador C se prepara por adición de 1.000 g de sílice deshidratada, como se ha descrito para el catalizador B, a 5.500 ml de isopentano seco a 45°C. La lechada se agita durante 30 minutos, se añaden luego 30 g de cromato de bis-trifenilsililo a la lechada y se continúa la agitación durante 10 horas. A continuación se añaden, en un periodo de 30 minutos, 200 ml de una solución al 20 % en peso de etóxido de dietilaluminio en hexano. La agitación se continúa durante 4 horas más en cuyo momento se detiene la agitación y el líquido se decanta del catalizador. La agitación se vuelve a iniciar y el catalizador se seca durante 24 horas a 70°C bajo una purga ligera con nitrógeno y se almacena bajo nitrógeno. El catalizador final contiene aproximadamente 3% de cromato de bis-trifenilsililo en peso y tiene una relación molar aluminio/cromo de 6 a 1 aproximadamente.

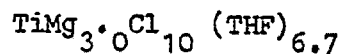
Catalizador D

Preparación del precursor impregnado

En un matríz de 12 litros equipado con un agitador mecánico se colocan 41,8 g (0,439 moles) de cloruro de magnesio anhidro y 2,5 litros de tetrahidrofurano (THF). A esta mezcla, se añaden gota a gota, en media hora, 27,7 gramos (0,184 moles) de tetracloruro de titanio. Puede ser necesario calentar la mezcla a 60°C durante media hora aproximadamente, con el fin de disolver completamente el material.

A la solución anterior se añaden 500 g de sílice porosa y se agita durante un cuarto de hora. La mezcla se seca con una purga de nitrógeno a 60°C durante 3-5 horas aproximadamente, para proporcionar un polvo seco de libre fluencia que tiene el tamaño de partículas de la sílice. La composición

de precursor absorbido tiene la fórmula:



## II. Procedimiento de Activación

5 Los pesos deseados de composición de precursor  
impregnado y compuesto activador se añaden a un tanque de mez-  
clado con cantidades suficientes de diluyente de hidrocarburo  
alifático anhídrido tal como isopentano, para proporcionar un  
sistema en lechada. El componente activador y el compuesto pre-  
cursor se utilizan en cantidades tales que proporcionen una  
10 composición de precursor parcialmente activado que tenga una  
relación de aluminio/titanio de 0 a 10 y con preferencia de  
4 a 8.

El contenido del sistema en lechada se mezcla  
entonces totalmente a temperatura ambiente y presión atmosfé-  
rica durante 15 a 30 minutos. La lechada resultante se seca  
15 bajo una purga de gas inerte seco tal como nitrógeno o argon,  
a presión atmosférica y a una temperatura de  $65 \pm 10^\circ\text{C}$ , para  
separar el diluyente hidrocarbonado. Este proceso requiere nor-  
malmente de 3 a 5 horas aproximadamente. El catalizador resul-  
tante se encuentra en forma de una composición precursora par-  
cialmente activada que está impregnada dentro de los poros de  
la sílice. El material es un material particulado de libre  
efluencia que tiene el tamaño y la forma de la sílice. No es  
pirofórico a menos que el contenido en alquil-aluminio exceda  
25 de una carga del 10% en peso. Se almacena bajo un gas inerte  
seco, tal como nitrógeno o argon, antes de su posterior uso.  
En este momento se encuentra listo para utilizarse e inyec-  
tarse en el reactor de polimerización en donde se activa total-  
mente.

30 Cuando se alimenta más compuesto activador al

reactor de polimerización al objeto de completar la activación de la composición precursora, dicho compuesto activador adicional se alimenta al reactor en forma de una solución diluída en un disolvente hidrocarbonado, tal como isopentano. Estas soluciones diluídas contienen de 5 a 30 % en volúmen aproximadamente del compuesto activador.

El compuesto activador se añade al reactor de polimerización al objeto de mantener una relación aluminio/titanio en el reactor del orden de aproximadamente 10 a 400 y con preferencia de 15 a 60:1.

Los siguientes ejemplos intentas ilustrar el proceso de la presente invención y no han de ser considerados como limitativos del alcance de la misma.

#### EJEMPLOS 1-6

En estos ejemplos se emplea un reactor similar al mostrado en la figura con un diámetro interior de 333 mm y una altura de 8 metros. Los ejemplos 1-6 se efectuan bajo una velocidad de gas 4-6 veces  $Gmf$  y a una presión de  $21 \text{ kg/cm}^2$  relativos. El refrigerador interno consiste en cuatro circuitos verticales de aproximadamente 1,2 metros de longitud de tubo de acero inoxidable de 25,4 mm de diámetro a través del cual se pasa, como refrigerante, agua templada. Una porción de la línea entre el compresor y el reactor está encamisada para separar el calor añadido por el compresor de reciclo. Para el ejemplo 1 solamente, el refrigerador interno se reemplaza por un intercambiador de calor externo de único paso de diseño de carcasa y tubo vertical fluyendo el gas de reciclo descendentemente a través de los tubos y el agua templada por el lado de la carcasa.

#### EJEMPLO 1

Se emplea el reactor descrito anteriormente con un intercambiador de calor externo para copolimerizar etileno con buteno-1 o propileno, durante 2 años. Durante el primer año de funcionamiento, es necesario interrumpir el reactor 15 veces para limpiar el intercambiador de calor externo de la acumulación polimérica de las partículas de resina arrastradas, mientras que durante el segundo año se necesitan 17 interrupciones. Durante el periodo de funcionamiento de 2 años, en el reactor se emplean los catalizadores A a C anteriormente descritos.

#### EJEMPLO 2

El reactor usado en el ejemplo 1 se convierte a la configuración mostrada en la figura 1, por la eliminación del intercambiador de calor externo e instalación de un refrigerador interno como más arriba se ha descrito. El reactor se emplea para copolimerizar etileno con buteno-1 o propileno y se pone en funcionamiento durante 11 meses según esta configuración, durante cuyo tiempo no se producen interrupciones debidas al refrigerador interno. Durante este periodo de 11 meses se emplean en el reactor los catalizadores A a D.

#### EJEMPLOS 3-6

Estos ejemplos describen el funcionamiento específico del reactor descrito en el ejemplo 2, operando con cada uno de los catalizadores A a D.

#### EJEMPLO 3

El catalizador A, preparado como anteriormente se ha descrito, se introduce en el reactor descrito en el ejemplo 2 bajo una velocidad de 4-6 veces Gmf y a una presión de 21 kg/cm<sup>2</sup> relativos. El catalizador contiene 0,3 % en peso de cromo, 4,2 % en peso de titanio y 0,6 % en peso de fluor. A

continuación se ofrecen las otras condiciones de reacción y propiedades de la resina obtenida:

<u>Condiciones de reacción</u>		<u>Propiedades de la resina</u>	
5	Temp., °C Relación molar $C_4H_8/C_2H_4$	87,5 0,10	Indice de fusión Velocidad de flujo 21,8
	Nivel de lecho, m Rendimiento espacial horario	2,4	Relación de flujo en fundido Densidad 0,919
10	g/hr/l	86,4	Tamaño medio de par- tícula, micras 965 Densidad aparente g/l 416

EJEMPLO 4

15 El catalizador B preparado como anteriormente se ha descrito, se emplea en el reactor de lecho fluido de diámetro uniforme y refrigeración interna que se ha descrito en el ejemplo 2, bajo una densidad gaseosa de 4-6 veces Gmf y bajo una presión de 21 kg/cm<sup>2</sup> relativos, para copolimerizar etileno y propileno. El catalizador contiene 1,7 % en peso de cromo aproximadamente. A continuación se ofrecen las otras  
20 condiciones de reacción y las propiedades de la resina obtenida:

<u>Condiciones de reacción</u>		<u>Propiedades de la resina</u>	
25	Temp., °C Relación molar $C_3H_6/C_2H_4$	95 0,15	Indice de fusión Velocidad de flujo 83,4
	Relación molar. $H_2/C_2H_4$	0,04	Relación de flujo en fundido 48,0
30	Nivel de lecho, m	1,5	Densidad 0,953

Rendimiento espacial horario g/hr/l	86,4	Tamaño medio de par- tícula, micras	810
		Densidad aparente, g/l	416

5 El reactor se pone en marcha con el catalizador B en estas condiciones durante 26 horas, obteniéndose un funcionamiento libre de inconvenientes.

EJEMPLO 5

10 El catalizador C preparado como antes se ha descrito, se emplea en el reactor de lecho fluido de diámetro uniforme con refrigeración interna descrita en el ejemplo 2, bajo una velocidad gaseosa de 4-6 veces Gmf y a una presión de 21 kg/cm<sup>2</sup> relativos, para copolimerizar etileno y buteno-1. El catalizador contiene 0,3 % en peso de cromo y 0,9 % en peso de aluminio. Las otras condiciones de reacción y las propiedades de la resina obtenida, son las siguientes:

<u>Condiciones de reacción</u>		<u>Propiedades de la resina</u>	
Temp. °C	103	Índice de fusión	0,6
Relación molar C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,009	Velocidad de flujo	41,4
Relación molar H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,073	Relación de flujo en fundido	72,7
Nivel de lecho, m	1,5	Densidad	0,958
Rendimiento espacial horario g/hr/l	70,4	Tamaño medio de par- tícula, micras	660
		Densidad aparente, g/l	448

30 El reactor se pone en funcionamiento empleando el catalizador C bajo estas condiciones, durante 24 horas,

obteniéndose un funcionamiento libre de inconvenientes.

EJEMPLO 6

5 El catalizador D preparado como antes se ha descrito, se emplea en el reactor de lecho fluido de diámetro uniforme con refrigeración interna descrito en el ejemplo 2, bajo una velocidad gaseosa de 4-6 veces Gmf y a una presión de 21 kg/cm<sup>2</sup> relativos, para copolimerizar etileno y buteno-1. El catalizador contiene 1 % en peso de titanio, 3,4 % en peso de aluminio, 3,4 % en peso de magnesio y 9 % en peso de THF, aproximadamente. Las otras condiciones de reacción y las propiedades de la resina obtenida, son las siguientes:

Condiciones de reacción		Propiedades de la resina	
Temp. °C	85	Índice de fusión	1,87
Relación molar C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,42	Velocidad de Flujo	47,4
15 Relación molar H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,26	Relación de flujo en fundido	24,8
Nivel de lecho, m	1,5	Densidad	0,927
Rendimiento espacial horario g/hr/l	54,4	Tamaño medio de partícula, micras	965
		Densidad aparente, g/l	268,8
20			

El reactor se pone en funcionamiento empleando el catalizador D bajo estas condiciones, durante 16 horas, para obtener un funcionamiento libre de inconvenientes.

25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento y aparato para la producción en fase gaseosa a baja presión de polímeros particulados sólidos, durante una reacción de polimerización exotérmica en un reactor de lecho fluido vertical de diametro uniforme, caracterizándose el procedimiento porque comprende alimentar un catalizador de polimerización y una corriente gaseosa que contiene al menos un monómero polimerizable a un lecho fluido de partículas poliméricas en dicho reactor, a una presión de 3,5 a 70 kg/cm<sup>2</sup>; separar el calor exotérmico de reacción por medios de enfriamiento indirecto en dicho reactor; y separar polímero particulado del reactor; siendo la velocidad de flujo másico gaseoso a través del lecho fluido del orden de 1,5 a <10 G<sub>mf</sub> aproximadamente, basado en el area en sección transversal mínima libre del lecho.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de la reacción es de 30 a 125°C.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la temperatura es de 75 a 115°C.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la presión es de 3,5 a 24,5 kg/cm<sup>2</sup>.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador es uno que contiene cromo y/o titanio, de alta actividad.

25 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero es un polímero de olefina.

7.- Aparato para la realización del procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, consistente en un sistema reactor de lecho fluido en el cual uno o mas monómeros polime-

rizables pueden polimerizarse catalíticamente de forma continua en un lecho fluido bajo condiciones fluidificadas por medio gaseoso, para producir los citados polímeros, caracterizado porque comprende:

5           (a) un reactor vertical que tiene un diametro interno uniforme, que contiene una zona de polimerización en la sección inferior del reactor, en la cual puede efectuarse la reacción de polimerización catalizada bajo condiciones de lecho fluido gaseoso;

10           (b) medios de enfriamiento indirecto dentro del reactor, adaptados para separar el calor de reacción del reactor y para no interferir con el flujo gaseoso;

15           (c) medios de placa de distribución permeable al medio fluidificante dentro y hacia la base de dicha sección inferior, estando adaptados dichos medios de placa de distribución para distribuir el medio fluidificante ascendentemente a través del lecho fluido en dicha sección inferior;

20           (d) medios de línea de suministro del medio fluidificante en comunicación gaseosa con y adaptados para suministrar medio fluidificante y gas de reposición a la sección inferior del reactor y por debajo de los medios de placa de distribución;

          (e) medios para la inyección de catalizador, para suministrar catalizador de alta actividad conteniendo metal de transición al lecho fluido en la zona de depolimerización de dicha sección inferior;

25           (f) medios para recuperar polímero producto en comunicación con y adaptados para recuperar polímero producto de la zona de polimerización y por encima de dichos medios de placa de distribución; y

30           (g) medios de línea de reciclo de medio fluidificante en comunicación gaseosa con dicho reactor y adaptados para recupe-

rar medio fluidificante de la sección superior del reactor y para reciclar el medio fluidificante así recuperado a la sección inferior del reactor en un punto por debajo de los medios de placa de distribución.

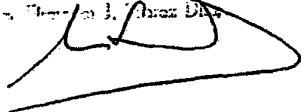
5 8.- Procedimiento y aparato para la producción en fase gaseosa a baja presión de polímeros particulados sólidos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en el dibujo adjunto.

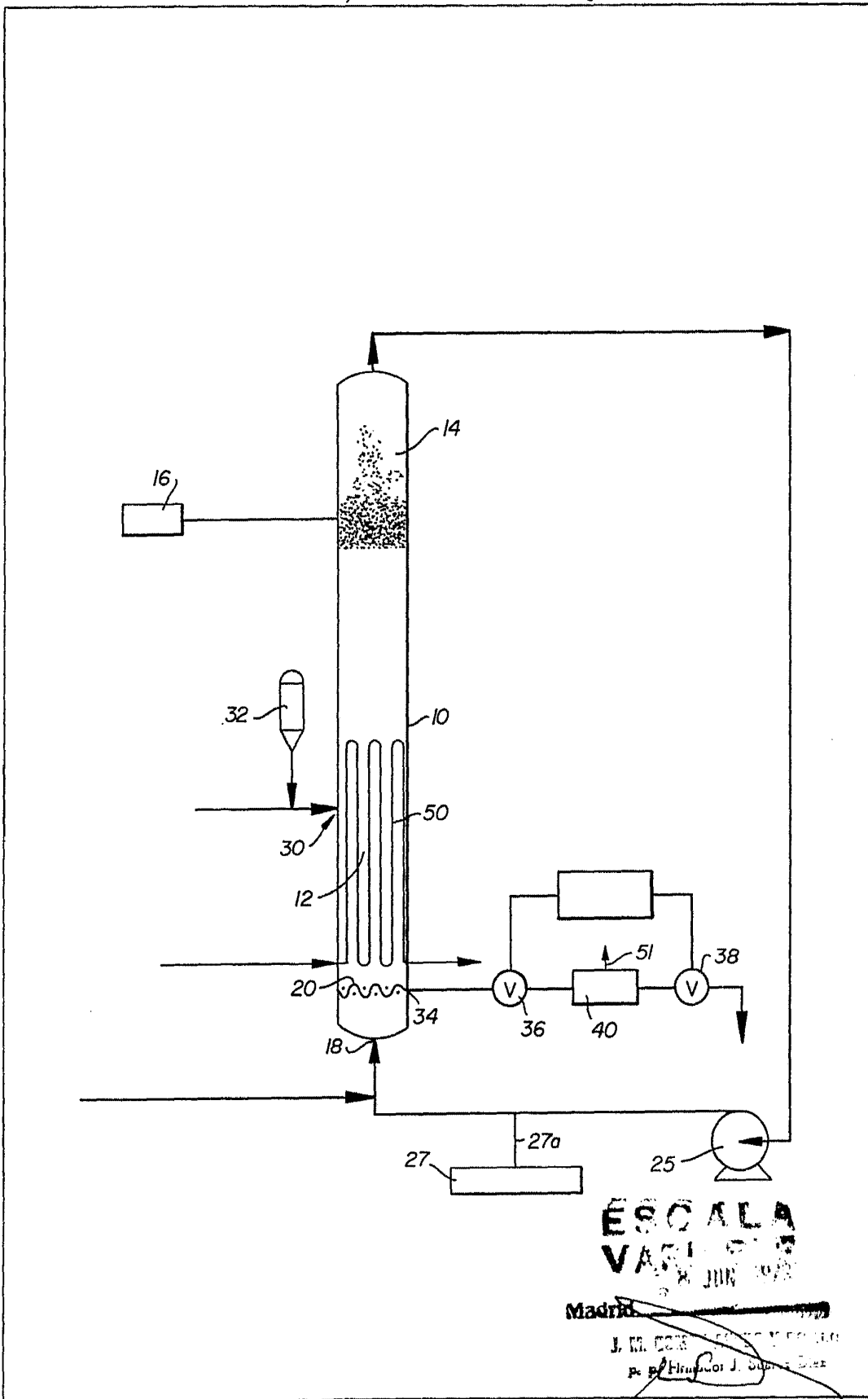
10 Esta Memoria consta de 37 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 8 JUN 1979

UNION CARBIDE CORPORATION.

J. EL GONZALEZ ALONSO Y COMPA  
S. L. Calle de la Industria 1, Madrid Dpto





ESCALA  
VARIACIONES  
JUN 1952

Madrid  
J. M. GONZALEZ  
p. p. HERRERA J. GONZALEZ