

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 806 646**

51 Int. Cl.:

C08F 2/01 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2017** **E 17202389 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.06.2020** **EP 3486261**

54 Título: **Procedimiento para mejorar la capacidad de enfriamiento de un reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.02.2021

73 Titular/es:
BOREALIS AG (100.0%)
Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT

72 Inventor/es:
WEICKERT, GÜNTER;
PRINSEN, ERIC-JAN;
NYFORS, KLAUS;
ELOVAINIO, ERNO y
KANELLOPOULOS, VASILEIOS

74 Agente/Representante:
DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 806 646 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 mejorar la capacidad de enfriamiento de un reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para mejorar la capacidad de enfriamiento de un reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos.

Estado de la técnica anterior

- 10 Los reactores de polimerización de olefinas de gas-sólidos se utilizan comúnmente para la polimerización de alfa-olefinas, tales como etileno y propileno, dado que permiten una flexibilidad relativamente alta en el diseño de polímeros y la utilización de diversos sistemas catalíticos. Una variante común del reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos es el reactor de lecho fluidizado.

- 15 Uno de los mayores desafíos de las reacciones de polimerización exotérmicas en los reactores de polimerización de olefinas de gas-sólidos es el enfriamiento del reactor. El gas de fluidización que se mueve hacia arriba a través de la fase densa en la que tiene lugar la reacción de polimerización y las partículas de poliolefina se polimerizan forma burbujas de gas que arrastran el polvo de poliolefina a la zona de desacoplamiento cerca de la salida del gas de fluidización. A efectos de evitar el arrastre excesivo de polvo de poliolefina en la corriente de gas de fluidización retirada de la zona superior del reactor, la velocidad superficial del gas de la corriente de gas de fluidización tiene que ser limitada, lo que, sin embargo, da como resultado una mezcla ineficaz del gas fluidizado con el polvo de poliolefina en la fase densa y el intercambio de calor reducido.

- 20 La Patente US 5,428,118 da a conocer un proceso para polimerizar olefinas en un reactor de fase gaseosa en el que el gas de fluidización caliente retirado del reactor se reintroduce en la zona de desacoplamiento a través de un flujo tangencial de gas o de gas-sólidos.

- 25 La Patente WO 2017/025330 A1 da a conocer un proceso para polimerizar olefinas en un reactor de fase gaseosa en el que una corriente enfriada de gas de fluidización parcialmente condensado retirado del reactor se reintroduce en la zona de desacoplamiento.

- 30 Ambas solicitudes del estado de la técnica anterior no se refieren a una mezcla mejorada del gas fluidizado con el polvo de poliolefina en la fase densa que da como resultado un intercambio de calor y una capacidad de enfriamiento mejorados.

- 35 Por lo tanto, todavía existe la necesidad en la técnica de dar a conocer un procedimiento para mejorar la capacidad de enfriamiento de un reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos.

Características de la invención

- 40 La presente invención da a conocer un procedimiento para mejorar la capacidad de enfriamiento de un reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos que comprende una zona superior, una zona media, que comprende un extremo superior en contacto directo con dicha zona superior y que se encuentra por debajo de dicha zona superior, teniendo la zona media una forma generalmente cilíndrica, y una zona inferior, que está en contacto directo con un extremo inferior de la zona media y que se encuentra por debajo de la zona media, que comprende las siguientes etapas:

- 45 a) introducir una primera corriente de gas de fluidización en la zona inferior;
b) polimerizar el monómero o los monómeros de olefina en presencia de un catalizador de polimerización en una fase densa formada por partículas de un polímero del o de los monómeros de olefina suspendidos en una corriente que fluye hacia arriba del gas de fluidización en la zona media;
50 c) retirar una segunda corriente que comprende el gas de fluidización de la zona superior;
d) introducir la segunda corriente en el enfriador;
e) retirar la segunda corriente enfriada del enfriador; y
f) dividir la segunda corriente enfriada en una tercera corriente enfriada y la primera corriente;

- 55 introducir la tercera corriente enfriada a través de uno o más puertos de alimentación en un área de alimentación de la zona media en la fase densa en la zona media del reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos.

- 60 Además, la presente invención se refiere a la utilización del procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para mejorar la mezcla del gas de fluidización y las partículas de un polímero del monómero o los monómeros de olefina en la fase densa en la zona media del reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos.

Descripción detallada

Definiciones

El presente texto se refiere al diámetro y diámetro equivalente. En el caso de objetos no esféricos, el diámetro equivalente indica el diámetro de una esfera o un círculo que tiene el mismo volumen o área (en el caso de un círculo) que el objeto no esférico. Debe entenderse que, aunque el presente texto a veces hace referencia al diámetro, el objeto en cuestión no necesita ser esférico, a menos que se mencione específicamente lo contrario. En el caso de objetos no esféricos (partículas o secciones transversales), entonces se entiende el diámetro equivalente.

Tal como se entiende bien en la técnica, la velocidad superficial del gas indica la velocidad del gas en una construcción vacía. De este modo, la velocidad superficial del gas dentro de la zona media es el caudal volumétrico del gas (en m³/s) dividido por el área de la sección transversal de la zona media (en m²) y, de este modo, se ignora el área ocupada por las partículas.

Se entiende por gas de fluidización el gas que comprende el monómero y los comonómeros finales, un agente de transferencia de cadena y componentes inertes que forman el gas que fluye hacia arriba en el reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos y en el que se suspenden las partículas de polímero, por ejemplo, en el lecho fluidizado de un reactor de lecho fluidizado. El gas sin reaccionar se recoge en la parte superior del reactor, se comprime, se enfría y se devuelve al reactor. Tal como entiende el experto en la materia, la composición del gas de fluidización no es constante durante el ciclo. Los componentes reactivos se consumen en el reactor y se añaden a la tubería de circulación para compensar las pérdidas.

Un reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos es un reactor de polimerización para la polimerización heterofásica de uno o más monómeros de olefinas gaseosas en partículas de polvo de poliolefina, que comprende tres zonas: en la zona inferior, el gas de fluidización se introduce en el reactor; en la zona media, que habitualmente tiene una forma generalmente cilíndrica, el monómero o los monómeros de olefina presentes en el gas de fluidización se polimerizan para formar las partículas de polímero; en la zona superior, el gas de fluidización se retira del reactor. En ciertos tipos de reactores de polimerización de olefinas de gas-sólidos, una rejilla de fluidización (también denominada placa de distribución) separa la zona inferior de la zona media. En ciertos tipos de reactores de polimerización de olefinas de gas-sólidos, la zona superior forma una zona de desacoplamiento o arrastre en la cual, debido a su diámetro de expansión en comparación con la zona media, el gas de fluidización se expande y el gas se desacopla del polvo de poliolefina.

La fase densa indica el área dentro de la zona media del reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos con una densidad aparente aumentada debido a la formación de las partículas de polímero. En ciertos tipos de reactores de polimerización de olefinas de gas-sólidos, a saber, reactores de lecho fluidizado, la fase densa está formada por el lecho fluidizado.

“Polvo de poliolefina arrastrado” o “arrastre de partículas” indica partículas de poliolefina que se retiran junto con el gas de fluidización en la segunda corriente de gas de fluidización desde la zona superior del reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos.

“Tubería de gas de circulación” indica el sistema de tuberías o tubos a través del cual la segunda corriente de gas de fluidización se reintroduce en el reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos como primera corriente de gas de fluidización y como tercera corriente enfriada.

“Densidad aparente” (o “densidad del lecho”, para los reactores de polimerización en lecho fluidizado) indica la masa de polvo de polímero dividida por el volumen del reactor, excluyendo la zona de desacoplamiento opcional.

En la presente invención, las diferentes corrientes se miden como corrientes en volumen, de modo que también la división de estas corrientes se entiende como división volumétrica, medida en v/v.

Las diferencias en temperatura ΔT se miden en °C, si no se indica lo contrario.

Las diferencias en presión ΔP se miden en bar, si no se indica lo contrario.

Polimerización

El monómero o los monómeros de olefina polimerizados, según el procedimiento de la presente invención, son normalmente alfa-olefinas que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, de manera preferente, de 2 a 10 átomos de carbono. De manera preferente, el monómero o los monómeros de olefina son etileno o propileno, de manera opcional, junto con uno o más de otros monómeros de alfa-olefina que tienen de 2 a 8 átomos de carbono. De manera especialmente preferente, el procedimiento de la presente invención se utiliza para polimerizar etileno, de manera opcional, con uno o más comonómeros seleccionados entre uno o más monómeros de alfa-olefina que tienen de 4 a 8 átomos de carbono; o propileno, de manera opcional, junto con uno o más comonómeros

seleccionados entre etileno y uno o más monómeros de alfa-olefina que tienen de 4 a 8 átomos de carbono.

De este modo, el material polimérico se selecciona, de manera preferente, entre homopolímeros o copolímeros de alfa-olefina que tienen unidades de monómero de alfa-olefina de 2 a 12 átomos de carbono, de manera preferente, de 2 a 10 átomos de carbono. Son preferentes homopolímeros o copolímeros de etileno o propileno. Las unidades de comonómero de los copolímeros de etileno se seleccionan, de manera preferente, entre uno o más comonómeros seleccionados entre uno o más monómeros de alfa-olefina que tienen de 4 a 8 átomos de carbono. Las unidades de comonómero de copolímeros de propileno se seleccionan, de manera preferente, entre uno o más comonómeros seleccionados entre etileno y un monómero o monómeros de alfa-olefina que tienen de 4 a 8 átomos de carbono.

En una realización preferente de la presente invención, en el procedimiento, según la invención, un homopolímero o copolímero de polipropileno se polimeriza a partir del o de los monómeros de olefina y uno o más comonómeros opcionales. De manera preferente, en esta realización, la polimerización se lleva a cabo a una temperatura de 50-100 °C bajo una presión de 15-25 bar. De manera preferente, las proporciones molares de los reactivos se ajustan de la siguiente manera: una proporción C_2/C_3 de 0-0,05 mol/mol para polipropilenos aleatorios, y una proporción molar C_2/C_3 de 0,2-0,7 mol/mol para polipropilenos en bloque. De manera general, la proporción molar H_2/C_3 en esta realización se ajusta a 0-0,05 mol/mol. Además, en esta realización, la alimentación de propileno se ajusta de manera preferente, a 20-40 t/h, por lo que la alimentación de comonómero es de 0-15 t/h y la alimentación de hidrógeno es de 1-10 kg/h.

En una segunda realización preferente de la presente invención, en el procedimiento, según la invención, se polimeriza un homopolímero o copolímero de polietileno a partir del o de los monómeros de olefina y el o los comonómeros opcionales. De manera preferente, en esta realización, la polimerización se lleva a cabo a una temperatura de 50-100 °C, bajo una presión de 15-25 bar. De manera preferente, las proporciones molares de los reactivos se ajustan de la siguiente manera: una proporción C_4/C_2 de 0,1-0,8 mol/mol para copolímeros de polietileno-1-buteno y una proporción C_6/C_2 de 0-0,1 mol/mol para copolímeros de polietileno-1-hexeno. De manera general, la proporción molar H_2/C_2 en esta realización se ajusta a 0-0,05 mol/mol. Además, en esta realización, la alimentación de etileno se ajusta, de manera preferente, a 15-20 t/h, por lo que la alimentación de comonómero se ajusta a 0-20 t/h para 1-buteno y a 0-7 t/h para 1-hexeno. De manera preferente, la alimentación de hidrógeno es 1-100 kg/h y la alimentación de diluyente (propano): 30-50 t/h.

Catalizador de polimerización

La polimerización en el reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos se realiza en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas. El catalizador puede ser cualquier catalizador que sea capaz de producir el polímero de olefina deseado. Catalizadores adecuados son, entre otros, catalizadores Ziegler-Natta basados en un metal de transición, tales como catalizadores de titanio, circonio y/o vanadio. En especial, son útiles los catalizadores Ziegler-Natta, dado que se pueden producir polímeros de olefina dentro de un amplio intervalo de pesos moleculares con una alta productividad.

Los catalizadores Ziegler-Natta adecuados contienen, de manera preferente, un compuesto de magnesio, un compuesto de aluminio y un compuesto de titanio apoyados sobre un soporte en partículas.

El soporte en partículas puede ser un soporte de óxido inorgánico, tal como sílice, alúmina, titania, sílice-alúmina y sílice-titania. De manera preferente, el soporte es sílice.

El tamaño promedio de partícula del soporte de sílice puede ser normalmente de 6 a 100 µm. Sin embargo, resulta que se pueden obtener ventajas especiales si el soporte tiene un tamaño medio de partícula de 6 a 90 µm, de manera preferente, de 10 a 70 µm.

El compuesto de magnesio es un producto de reacción de un dialquilmagnesio y un alcohol. El alcohol es un monoalcohol alifático lineal o ramificado. De manera preferente, el alcohol tiene de 6 a 16 átomos de carbono. Los alcoholes ramificados son especialmente preferentes, y el 2-etil-1-hexanol es un ejemplo de los alcoholes preferentes. El dialquilmagnesio puede ser cualquier compuesto de enlace de magnesio a dos grupos alquilo, que pueden ser iguales o diferentes. El butilocilmagnesio es un ejemplo de los dialquilmagnesios preferentes.

El compuesto de aluminio es un alquilaluminio que contiene cloro. Los compuestos especialmente preferentes son los dicloruros de alquilaluminio y los sesquicloruros de alquilaluminio.

El compuesto de titanio es un compuesto de titanio que contiene halógeno, de manera preferente, un compuesto de titanio que contiene cloro. El compuesto de titanio especialmente preferente es el tetracloruro de titanio.

El catalizador se puede preparar poniendo en contacto de manera secuencial el vehículo con los compuestos mencionados anteriormente, tal como se describe en la Patente EP-A-688794 o la Patente WO-A-99/51646. De manera alternativa, se puede preparar preparando primero una solución a partir de los componentes y, a

continuación, poniendo en contacto la solución con un vehículo, tal como se da a conocer en la Patente WO-A-01/55230.

Otro grupo de catalizadores Ziegler-Natta adecuados contiene un compuesto de titanio junto con un compuesto de haluro de magnesio que actúa como soporte. De este modo, el catalizador contiene un compuesto de titanio sobre un dihaluro de magnesio, tal como el dicloruro de magnesio. Catalizadores de este tipo se dan a conocer, por ejemplo, en las Patentes WO-A-2005/118655 y EP-A-810235.

Aun otro tipo de catalizadores Ziegler-Natta son los catalizadores preparados mediante un procedimiento, en el que se forma una emulsión, en el que los componentes activos forman una fase dispersa, es decir, discontinua en la emulsión de, como mínimo, dos fases líquidas. La fase dispersa, en forma de gotitas, se solidifica a partir de la emulsión, en la que se forma catalizador en forma de partículas sólidas. Los principios de preparación de estos tipos de catalizadores se proporcionan en la Patente WO-A-2003/106510 de Borealis.

El catalizador Ziegler-Natta se utiliza junto con un activador. Los activadores adecuados son compuestos de alquil metal y, en especial, compuestos de alquilaluminio. Entre estos compuestos se incluyen haluros de alquilaluminio, tales como dicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, cloruro de dimetilaluminio y similares. También se incluyen compuestos de trialkilaluminio, tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio y tri-n-octilaluminio. Además, se incluyen oxocompuestos de alquilaluminio, tales como metilaluminoxano (MAO), hexaisobutilaluminoxano (HIBAO) y tetraisobutilaluminoxano (TIBAO). También se pueden utilizar otros compuestos de alquil aluminio, tales como isoprenilaluminio. Los activadores especialmente preferentes son trialkilaluminios, de los cuales se utilizan, en particular, trietilaluminio, trimetilaluminio y tri-isobutilaluminio. Si es necesario, el activador también puede incluir un donador de electrones externo. En las Patentes WO-A-95/32994, US-A-4107414, US-A-4186107, US-A-4226963, US-A-4347160, US-A-4382019, US-A-4435550, US-A-4465782, US 4472524, US-A-4473660, US-A-4522930, US-A-4530912, US-A-4532313, US-A-4560671 y US-A-4657882 se dan a conocer compuestos donadores de electrones adecuados. En la técnica también se conocen donadores de electrones que consisten en compuestos de organosilano, que contienen enlaces Si-OCOR, Si-OR y/o Si-NR₂, que tienen silicio como átomo central, y R es un alquilo, alquenilo, arilo, arilalquilo o cicloalquilo con 1-20 átomos de carbono. En las Patentes US-A-4472524, US-A-4522930, US-A-4560671, US-A-4581342, US-A-4657882, EP-A-45976, EP-A-45977 y EP-A-1538167 se describen compuestos de este tipo.

La cantidad en la que se utiliza el activador depende del catalizador y activador específicos. Normalmente, el trietilaluminio se utiliza en una cantidad tal que la proporción molar de aluminio con respecto al metal de transición, como Al/Ti, es de 1 a 1.000, de manera preferente, de 3 a 100 y, en particular, de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 mol/mol.

También se pueden utilizar catalizadores de metalloceno. Los catalizadores de metalloceno comprenden un compuesto de metal de transición que contiene un ligando de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo. De manera preferente, el catalizador contiene dos ligandos de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, que pueden estar unidos por un grupo que contiene, de manera preferente, uno o más átomos de silicio y/o carbono. Además, los ligandos pueden tener sustituyentes, tales como grupos alquilo, grupos arilo, grupos arilalquilo, grupos alquilarilo, grupos sililo, grupos siloxi, grupos alcoxi u otros grupos de heteroátomos o similares. En la técnica se conocen catalizadores de metalloceno adecuados y se dan a conocer, entre otras, en las Patentes WO-A-95/12622, WO-A-96/32423, WO-A-97/28170, WO-A-98/32776, WO-A-99/61489, WO-A-03/010208, WO-A-03/051934, WO-A-03/051514, WO-A-2004/085499, EP-A-1752462 y EP-A-1739103.

Etapas previas a la polimerización

La polimerización en el reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos puede estar precedida por etapas previas a la polimerización, tales como prepolimerización u otra etapa de polimerización realizada en suspensión o fase gaseosa. Dichas etapas de polimerización, si están presentes, se pueden realizar según los procedimientos bien conocidos en la técnica. Los procesos adecuados, que incluyen la polimerización y otras etapas del proceso, que podrían preceder al proceso de polimerización de la presente invención, se dan a conocer en las Patentes WO-A-92/12182, WO-A-96/18662, EP-A-1415999, WO-A-98/58976, EP-A-887380, WO-A-98/58977, EP-A-1860125, GB-A-1580635, US-A-4582816, US-A-3405109, US-A-3324093, EP-A-479186 y US-A-5391654. Tal como comprende bien el experto en la materia, el catalizador necesita permanecer activo después de las etapas previas a la polimerización.

Polimerización de olefinas de gas-sólidos

En el reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos, la polimerización se realiza utilizando uno o más monómeros de olefinas gaseosas en los que crecen las partículas de polímero.

El presente procedimiento es adecuado para cualquier tipo de reactores de polimerización de olefinas de gas-sólidos adecuados para la polimerización de homopolímeros o copolímeros de alfa-olefinas. Los reactores adecuados son, por ejemplo, reactores de tanque con agitación continua o reactores de lecho fluidizado. Ambos tipos de reactores

de polimerización de olefinas de gas-sólidos son bien conocidos en la técnica.

De manera preferente, el reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos es un reactor de lecho fluidizado.

- 5 En un reactor de lecho fluidizado, la polimerización tiene lugar en un lecho fluidizado formado por las partículas de polímero en crecimiento en una corriente de gas que se mueve hacia arriba. En el lecho fluidizado, las partículas de polímero, que contienen el catalizador activo, entran en contacto con los gases de reacción, tales como el monómero, el o los comonómeros y el hidrógeno, que hacen que el polímero se produzca sobre las partículas.
- 10 De este modo, en una realización preferente, el reactor de lecho fluidizado puede comprender una rejilla de fluidización que está situada por debajo del lecho fluidizado separando, de ese modo, la zona inferior y la zona media del reactor. El límite superior del lecho fluidizado se define, de manera general, por una zona de desacoplamiento en la que, debido a su diámetro de expansión en comparación con la zona media, el gas de fluidización se expande y el gas se desacopla del polvo de poliolefina. Los reactores de lecho fluidizado con zona de desacoplamiento y rejilla de fluidización son bien conocidos en la técnica. Un reactor de lecho fluidizado de este tipo
- 15 adecuado para el procedimiento de la presente invención se muestra en la figura 1.

En otra realización preferente, el reactor de lecho fluidizado no comprende una rejilla de fluidización. La polimerización tiene lugar en un reactor que incluye una zona inferior, una zona media y una zona superior. La zona inferior, que tiene una forma generalmente cónica, forma la parte inferior del reactor en la que se forma la base del lecho fluidizado. La base del lecho se forma en la zona inferior sin que esté presente una rejilla de fluidización, ni una placa de distribución de gas. Por encima de la zona inferior y en contacto directo con ella se encuentra la zona media, que tiene una forma generalmente cilíndrica. La zona media y la parte superior de la zona inferior contienen el lecho fluidizado. Dado que no hay rejilla de fluidización, hay un intercambio libre de gas y partículas entre las

20 diferentes regiones dentro de la zona inferior y entre la zona inferior y la zona media. Finalmente, por encima de la zona media y en contacto directo con ella, se encuentra la zona superior, que tiene una forma generalmente cónica, que se estrecha hacia arriba.

La zona inferior del reactor tiene una forma generalmente cónica que se estrecha hacia abajo. Debido a la forma de la zona, la velocidad del gas disminuye gradualmente a lo largo de la altura dentro de dicha zona inferior. La velocidad del gas en la parte más baja es mayor que la velocidad de transporte y las partículas contenidas finalmente en el gas son transportadas hacia arriba con el gas. A cierta altura dentro de la zona inferior, la velocidad del gas se vuelve más pequeña que la velocidad de transporte y comienza a formarse un lecho fluidizado. Cuando la velocidad del gas se vuelve aún más pequeña, el lecho se vuelve más denso y las partículas de polímero distribuyen el gas por toda la sección transversal del lecho. Un reactor de lecho fluidizado de este tipo, sin rejilla de fluidización, se describe en las Patentes EP-A-2 495 037 y EP-A-2 495 038.

30

35

En un reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos, la corriente de gas que se mueve hacia arriba se establece retirando una corriente de gas de fluidización como segunda corriente de gas desde la zona superior del reactor, normalmente en la ubicación más alta. A continuación, la segunda corriente de gas retirada del reactor se enfría y se reintroduce en la zona inferior del reactor como primera corriente de gas de fluidización. En una realización preferente, el gas de fluidización de la segunda corriente de gas también se comprime en un compresor. De manera más preferente, el compresor está situado aguas arriba del enfriador. De manera preferente, el gas se filtra antes de pasar al compresor. Se introducen adecuadamente el monómero o los monómeros de olefina adicionales, el o los comonómeros finales, el hidrógeno y el gas inerte en la tubería de gas de circulación. Es preferente analizar la composición del gas de circulación, por ejemplo, utilizando cromatografía de gases en línea y ajustar la adición de los componentes del gas de tal modo que sus contenidos se mantengan en los niveles deseados.

40

45

La polimerización se lleva a cabo, de manera general, a una temperatura y presión en las que el gas de fluidización permanece esencialmente en fase de vapor o gas. Para la polimerización de olefinas, la temperatura está, de manera adecuada, dentro del intervalo de 30 a 110 °C, de manera preferente, de 50 a 100 °C. La presión está, de manera adecuada, en el intervalo de 1 a 50 bar, de manera preferente, de 5 a 35 bar.

50

Para eliminar el polvo de poliolefina arrastrado, la tubería de gas de circulación, es decir, la tubería para retirar la segunda corriente, comprende, de manera preferente, como mínimo, un ciclón. El ciclón tiene el objetivo de eliminar el material polimérico arrastrado del gas de circulación. La corriente de polímero recuperada del ciclón se puede dirigir a otra etapa de polimerización, o se puede devolver al reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos o se puede retirar como producto polimérico.

55

En el caso de que la corriente de polímero recuperada del ciclón se devuelva al reactor de polimerización de gas-sólidos, la corriente de polímero se devuelve a través de uno o más puertos de alimentación, que son puertos de alimentación diferentes, a los uno o más puertos de alimentación para introducir la tercera corriente enfriada en la fase densa en la zona media del reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos.

60

De manera preferente, la tercera corriente enfriada comprende no más del 5 % en peso de polímero sólido con

65

respecto al peso total de la tercera corriente enfriada, de manera más preferente, no más del 3 % en peso de polímero sólido, incluso de manera más preferente, no más del 2 % en peso de polímero sólido y, de la manera más preferente, no más de 1 % en peso de polímero sólido.

5 Circulación del gas fluidizado.

Según la presente invención, el gas de fluidización se retira de la zona superior del reactor como segunda corriente, de manera opcional, se comprime por un compresor, se introduce en un enfriador, se retira del enfriador como segunda corriente enfriada y se divide en una tercera corriente enfriada y la primera corriente. La primera corriente se introduce en el reactor en la zona inferior, mientras que la tercera corriente enfriada se introduce en el reactor a través de uno o más puertos de alimentación en un área de alimentación de la zona media en la fase densa en la zona media del reactor. De este modo, la tercera corriente no se mezcla con partículas del polímero del o de los monómeros de olefina antes de entrar en el reactor y, de este modo, no se introduce en el reactor a través de puertos de alimentación para reintroducir partículas del polímero del o de los monómeros de olefina en el reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos.

El área de alimentación de la zona media se sitúa, de manera preferente, en la superficie de la zona media entre el extremo superior y el 50 % de la altura total de la zona media, considerando que el extremo inferior corresponde al 0 % y el extremo superior corresponde al 100 % de la altura total de la zona media. De manera más preferente, el área de alimentación de la zona media se sitúa en la superficie de la zona media entre el extremo superior y el 70 % de la altura total de la zona media.

De manera preferente, la tercera corriente enfriada se introduce a través de los uno o más puertos de alimentación en la fase densa en la zona media del reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos en un ángulo de introducción de 5 ° a 75 °, de manera preferente, de 10 ° a 65 °, de la manera más preferente, de 15 ° a 60 °. El ángulo de introducción es el ángulo entre una proyección y una línea perpendicular, considerando que la proyección es la proyección de la dirección de la tercera corriente enfriada después de la introducción en el reactor en un plano de proyección, que cruza el plano tangente de la forma generalmente cilíndrica de la zona media en la ubicación de los uno o más puertos de alimentación y a lo largo de una línea de intersección entre el plano tangente y la superficie generalmente cilíndrica de la zona media, considerando que el plano de proyección se sitúa perpendicular al plano tangente y considerando que la línea perpendicular cruza la superficie generalmente cilíndrica de la zona media en la ubicación de los uno o más puertos de alimentación, es paralela al plano de proyección y es perpendicular al plano tangente (véase la figura 2). De la manera más preferente, se ha descubierto que el ángulo de introducción óptimo para introducir la tercera corriente enfriada es de aproximadamente 20 °.

El número de puertos de alimentación para introducir la tercera corriente enfriada está en el intervalo, de manera preferente, de 1 a 15, de manera más preferente, de 2 a 10 y, de la manera más preferente, de 2 a 5.

Los puertos de alimentación se distribuyen, de manera preferente, a través de la zona media del reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos en la dirección axial y/o radial, con la condición de que la tercera corriente enfriada se introduzca en la fase densa.

De manera preferente, el gas de fluidización de la tercera corriente enfriada se comprime por un compresor. El compresor podría estar situado aguas arriba o aguas abajo del enfriador. De manera incluso más preferente, antes de introducirse en el enfriador, la segunda corriente se introduce en un compresor; se retira del compresor como la segunda corriente comprimida y se introduce como segunda corriente comprimida en el enfriador.

En el enfriador, la segunda corriente se enfría, de manera preferente, de tal modo que la segunda corriente enfriada, y como consecuencia también la tercera corriente enfriada y/o la primera corriente, comprenden gas de fluidización condensado, de manera preferente, junto con gas de fluidización en fase gaseosa. De manera preferente, la segunda corriente enfriada y, como consecuencia, también la tercera corriente enfriada y/o la primera corriente, comprenden del 1 al 30 % en peso de gas de fluidización condensado, de manera más preferente, del 3 al 25 % en peso de gas de fluidización condensado y, de la manera más preferente, del 5 al 20 % en peso de gas de fluidización condensado, basado en el peso total de la segunda corriente enfriada y, como consecuencia, también la tercera corriente enfriada y/o la primera corriente. El peso restante de la segunda corriente enfriada y, como consecuencia, también la tercera corriente enfriada y/o la primera corriente consisten, de manera preferente, en gas de fluidización en fase gaseosa.

En otra realización, la segunda corriente enfriada no está condensada o parcialmente condensada y no comprende gas de fluidización condensado. Como consecuencia, también la tercera corriente enfriada y la primera corriente en dicha realización no comprenden gas de fluidización condensado.

La segunda corriente enfriada se divide en la tercera corriente enfriada y la primera corriente en una proporción de 5:95 (v/v) a 75:25 (v/v), de manera preferente, de 7:93 (v/v) a 65:35 (v/v), de la manera más preferente, de 10:90 (v/v) a 50:50 (v/v).

Dependiendo del volumen dividido entre la tercera corriente enfriada y la primera corriente, la tercera corriente enfriada tiene una cierta presión y contribuye a la velocidad superficial del gas de la corriente que fluye hacia arriba en la zona media del reactor.

5 La diferencia de presión entre la tercera corriente enfriada y la presión de polimerización en el reactor de polimerización de gas-sólidos, ΔP , es, como mínimo, de 0,1 bar, de manera preferente, como mínimo, de 0,3 bar, de la manera más preferente, como mínimo, de 0,5 bar. El límite superior para la diferencia de presión no suele ser superior a 10 bar, de manera preferente, no superior a 7 bar.

10 Es preferente, además, que la velocidad superficial del gas de la corriente que fluye hacia arriba del gas de fluidización en la zona media del reactor sea de 0,3 a 1,2 m/s, de manera más preferente, de 0,35 a 1,0 m/s, de la manera más preferente, de 0,45 a 0,9 m/s.

15 De este modo, la velocidad superficial del gas de la primera corriente de gas de fluidización introducida en la zona inferior es, de manera preferente, menor que la velocidad superficial del gas de la corriente que fluye hacia arriba del gas de fluidización en la zona media y, de manera preferente, está en el intervalo de 0,1 a 1,3 m/s, de manera más preferente, de 0,15 a 1,1 m/s, de la manera más preferente, de 0,2 a 1,0 m/s.

20 La densidad aparente de la fase densa durante la polimerización está en el intervalo de 100 a 500 kg/m³, de manera preferente, de 120 a 470 kg/m³, de la manera más preferente, de 150 a 450 kg/m³.

25 Se ha descubierto que la introducción de la tercera corriente enfriada en la fase densa en la zona media del reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos mejora la mezcla del gas de fluidización y las partículas de un polímero de la, como mínimo, una olefina en la fase densa en la zona media del reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos. Como consecuencia, se mejora el intercambio de calor y la capacidad de enfriamiento.

30 De manera preferente, la diferencia de la temperatura máxima y la temperatura mínima, ΔT , de la fase densa durante la polimerización no es superior a 10 °C, de manera más preferente, no superior a 7 °C, de manera aún más preferente, no superior a 5 °C y, de la manera más preferente, no superior a 3 °C.

Beneficios de la invención

35 Se ha encontrado que la introducción de la tercera corriente enfriada en la fase densa en la zona media del reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos mejora la mezcla del gas de fluidización y las partículas de un polímero de la, como mínimo, una olefina en la fase densa en la zona media del reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos a condiciones de mezcla más uniformes.

Como consecuencia, aumenta más la eliminación de calor de la fase densa.

40 El perfil de temperatura en toda la fase densa es más uniforme con una diferencia mínima de la temperatura máxima y la temperatura mínima, ΔT , de la fase densa durante la polimerización.

45 El perfil de temperatura más uniforme conduce a condiciones de polimerización más homogéneas en toda la fase densa, lo que da como resultado productos de poliolefina más homogéneos. Como consecuencia, el riesgo de producir material polimérico fuera de especificación se reduce sustancialmente.

Figuras

50 La figura 1 muestra una realización del proceso de polimerización, según la presente invención, en un reactor de lecho fluidizado con una rejilla de fluidización.

La figura 2 muestra la configuración experimental de la medición de temperatura en la parte experimental.

55 La figura 3 muestra la definición del ángulo de introducción de la tercera corriente enfriada.

Signos de referencia para la figura 1

- | | |
|------|--|
| 1 | reactor de lecho fluidizado |
| 2 | zona inferior |
| 60 3 | zona media |
| 4 | zona de desacoplamiento (zona superior) |
| 5 | lecho fluidizado (zona densa) |
| 6 | primera corriente de gas fluidizado |
| 7 | segunda corriente de gas fluidizado |
| 65 8 | compresor |
| 9 | segunda corriente comprimida de gas fluidizado |

- 10 enfriador
- 11 segunda corriente enfriada de gas fluidizado
- 12 tercera corriente enfriada de gas fluidizado
- 13 puertos de alimentación para la tercera corriente enfriada de gas fluidizado
- 5 14 puerto de alimentación para catalizador de polimerización
- 15 retirada de polímero
- 16 rejilla de fluidización

Descripción de la figura 1

- 10 La figura 1 muestra una realización del sistema de reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos, según la presente invención. El reactor de lecho fluidizado (1) comprende una zona inferior (2), una zona media (3) y una zona de desacoplamiento como zona superior (4). La zona media (3) y la zona inferior (2) están separadas por la
- 15 rejilla de fluidización (16). La primera corriente de gas fluidizado (6) entra en el reactor de lecho fluidizado (1) a través de la zona inferior (2) y fluye hacia arriba, pasando, de este modo, la rejilla de fluidización (16) y entrando en la zona media (3). Debido a la forma sustancialmente cilíndrica de la zona media (3), la velocidad del gas es constante, de tal modo que por encima de la rejilla de fluidización (16) el lecho fluidizado (5) se establece en la zona media (3). Debido a la forma sustancialmente cónica de la zona de desacoplamiento (4), el gas que entra en la zona de desacoplamiento (4) se expande, de tal modo que el gas se desacopla del producto de poliolefina de la reacción
- 20 de polimerización, de tal modo que el lecho fluidizado (5) queda confinado en la zona media (3) y la parte inferior de la zona de desacoplamiento (4). El catalizador de polimerización se introduce en el reactor de lecho fluidizado (1) a través del puerto de alimentación (14) directamente en el lecho fluidizado (5). El producto de poliolefina del proceso de polimerización se retira del reactor de lecho fluidizado a través de la salida (15).
- 25 El gas fluidizado se retira de la zona de desacoplamiento (4) como segunda corriente de gas de fluidización (7) y se introduce en un compresor (8). La segunda corriente comprimida (9) se retira del compresor (8) y se introduce en un enfriador (10). La segunda corriente enfriada (11) se retira del enfriador (10) y se divide en una tercera corriente enfriada (12) y la primera corriente (6). La tercera corriente enfriada (12) se introduce en el lecho fluidizado (5) del reactor de lecho fluidizado (1) a través de uno o más puertos de alimentación (13), de tal manera que el gas
- 30 fluidizado de la tercera corriente enfriada (12) se dirige hacia el lecho fluidizado (5).

Signos de referencia para la figura 3

- a proyección de la dirección de la tercera corriente enfriada
- 35 b línea perpendicular
- c plano de proyección
- d plano tangente
- e ubicación del puerto de alimentación
- f línea de intersección
- 40 g superficie generalmente cilíndrica de la zona media
- α ángulo de introducción
- γ ángulo entre los planos (c) y (d)

Descripción de la figura 3

- 45 La figura 3 muestra la definición del ángulo de introducción α de la tercera corriente enfriada. Dicho ángulo de introducción (α) es el ángulo entre una proyección (a) y una línea perpendicular (b), considerando que la proyección (a) es la proyección de la dirección de la tercera corriente enfriada después de la introducción en el reactor en un plano de proyección (c), que cruza el plano tangente (d) de la forma generalmente cilíndrica (g) de la zona media en la ubicación de los uno o más puertos de alimentación (e) y a lo largo de una línea de intersección (f) entre el plano tangente (d) y la superficie generalmente cilíndrica (g) de la zona media, considerando que el plano de proyección (c) se sitúa perpendicular al plano tangente (d) ($\gamma = 90^\circ$) y considerando que la línea perpendicular (b) cruza la superficie generalmente cilíndrica (g) de la zona media en la ubicación del puerto de alimentación (e), es paralela al plano de proyección (c) y es perpendicular al plano tangente (d).

Ejemplos

- La figura 2 muestra la configuración del reactor utilizada para el ejemplo 1 de la presente invención. De este modo, las dimensiones de la configuración del reactor se dan en la figura 2. La configuración del reactor comprende un reactor de lecho fluidizado que comprende una rejilla de fluidización (o placa distribuidora) en la que, antes del inicio de los experimentos, se cargó el polvo de HDPE.

Ejemplo 1

- 65 La configuración experimental mencionada anteriormente se empleó para evaluar el efecto del concepto de gas

fluidizado dividido sobre la capacidad de enfriamiento y la homogeneidad térmica en el reactor de lecho fluidizado. A través de la entrada de gas en la parte inferior del reactor de lecho fluidizado, se introdujo gas de fluidización frío a una velocidad de alimentación volumétrica igual a $137 \text{ m}^3/\text{h}$ para establecer una velocidad superficial del gas justo por encima de la rejilla de fluidización de $0,54 \text{ m/s}$, de tal modo que se estableció un lecho fluidizado de HDPE con una altura de 86 cm en la zona media del reactor por encima de la rejilla de fluidización. La velocidad superficial del gas en el extremo de la parte horizontal del reactor fluidizado (es decir, el extremo de la fase densa) se mantuvo constante a $0,54 \text{ m/s}$ durante todo el experimento.

La temperatura en el reactor de lecho fluidizado se mide durante todo el experimento en tres puntos de medición T_1 , situado en un punto 5 cm por encima de la placa de distribución, T_2 , situado en un punto 80 cm por encima de la placa de distribución y T_3 , situado en un punto 136 cm por encima de la placa de distribución. De este modo, en los puntos de medición T_1 y T_2 se mide la temperatura de la fase densa del lecho fluidizado, considerando que en el punto de medición T_3 se mide una temperatura mixta de gas y sólido en la fase pobre del lecho fluidizado por encima de la fase densa del lecho fluidizado.

$2,5$ minutos después de comenzar a introducir gas de fluidización frío, se encendió el calentamiento del gas de fluidización y se controló que el gas de fluidización tuviera una temperatura de 100°C en la entrada en el extremo inferior del lecho fluidizado. La alimentación de gas de fluidización caliente se mantuvo a un flujo constante de $137 \text{ m}^3/\text{h}$. El polvo de HDPE en el lecho fluidizado se calentó mediante el gas de fluidización caliente hasta que se alcanzó el equilibrio térmico después de aproximadamente 70 minutos, después de comenzar a introducir el gas de fluidización caliente. Los puntos de medición de temperatura T_1 y T_3 se desviaron entre sí en aproximadamente 3°C , lo que demuestra que las condiciones de mezcla de gas-sólido en el lecho no son ideales (es decir, $T_1 = 73^\circ\text{C}$ y $T_3 = 70^\circ\text{C}$).

72 minutos después de comenzar a introducir gas de fluidización caliente desde la parte inferior del reactor, su caudal volumétrico se redujo de $137 \text{ m}^3/\text{h}$ a $91 \text{ m}^3/\text{h}$ y, al mismo tiempo, la corriente de circulación de gas de fluidización enfriada (es decir, a una temperatura igual a 25°C) se reintrodujo en el reactor de lecho fluidizado a través de un punto de inyección en la zona media del reactor de lecho fluidizado en la zona densa del polvo de HDPE en una dirección hacia abajo en un ángulo de 20° , determinado a partir de la forma cilíndrica general de la zona media. La corriente de circulación de gas de fluidización enfriada tenía un flujo constante de $46 \text{ m}^3/\text{h}$ y una diferencia de presión entre ese punto de inyección y el reactor de lecho fluidizado fue igual a 3 bar (es decir, $\Delta P = 3 \text{ bar}$). Con el flujo constante del gas de fluidización caliente de $91 \text{ m}^3/\text{h}$, la división de la corriente de circulación de gas de fluidización (GC) enfriada y la corriente de gas de fluidización (GF) caliente fue $33,5:66,5 \text{ (v/v)}$.

Después de introducir la corriente de circulación de gas de fluidización enfriada a $t = 72 \text{ min}$, la temperatura en los tres puntos de medición cae aproximadamente 10°C hasta que se obtiene nuevamente un equilibrio.

Debe destacarse que, durante la fase de calentamiento del polvo de HDPE en el lecho fluidizado a $t = 2,5 \text{ min}$ hasta $t = 72 \text{ min}$, las temperaturas de la fase densa del lecho fluidizado T_1 y T_3 se desviaron entre sí en 3°C . Después de introducir la corriente de circulación de gas de fluidización enfriada, los tres puntos de medición fueron exactamente iguales ($T_1 = T_2 = T_3 = 60^\circ\text{C}$).

El contacto de la corriente de circulación de gas de fluidización enfriada y el polvo de HDPE en el lecho fluidizado conduce a una mezcla mejorada del polvo de polímero en el lecho fluidizado, lo que da como resultado un intercambio de calor eficaz y una temperatura del lecho fluidizado decreciente. A partir del mismo perfil de temperaturas en los puntos de medición de la fase densa del lecho fluidizado T_1 y T_2 y el punto de medición de la temperatura mixta de gas y sólido en la fase pobre del lecho fluidizado T_3 , se puede concluir que la corriente de circulación de gas de fluidización enfriada contribuye a la eliminación de calor suficiente del lecho fluidizado.

Ejemplos 2 - 4:

En los ejemplos 2 - 4, se empleó la misma configuración de reactor utilizada para el ejemplo 1, con la única diferencia de que T_1 estaba situado en el medio de la zona densa del reactor de lecho fluidizado, T_2 estaba situado en la tubería de entrada de la corriente de circulación de gas de fluidización enfriada y T_3 estaba situado en la salida de la tubería de gas superior (véase la figura 3).

Ejemplo 2 (comparativo):

A través de la entrada de gas en la parte inferior del reactor de lecho fluidizado, se introdujo gas de fluidización (GF) caliente a una velocidad de alimentación igual a $150 \text{ m}^3/\text{h}$ para establecer una velocidad superficial del gas justo por encima de la rejilla de fluidización de $0,60 \text{ m/s}$. La velocidad superficial del gas en el extremo de la parte horizontal del reactor fluidizado (es decir, en el extremo de la fase densa) se mantuvo constante a $0,60 \text{ m/s}$ durante todo el experimento.

La temperatura en el reactor de lecho fluidizado después de 60 minutos de funcionamiento alcanzó un valor en situación de equilibrio (equilibrio térmico) de 60°C medido en tres puntos de medición T_1 (situado en el medio de la

zona densa del reactor), T_2 (situado en la corriente de circulación de gas de fluidización enfriada) y T_3 (situado en la salida de la tubería de gas superior). La alimentación de gas de fluidización caliente se mantuvo a un flujo constante de $150 \text{ m}^3/\text{h}$.

62 minutos después de comenzar a introducir gas de fluidización caliente en la zona inferior del reactor de lecho fluidizado, el gas de fluidización retirado de la zona superior del reactor de lecho fluidizado se dirigió a través de una unidad de compresor/enfriador para enfriarlo a una temperatura igual a 25°C , antes de reintroducir la corriente de gas de fluidización (GF) enfriada en la zona inferior del reactor de lecho fluidizado. El caudal volumétrico de gas del gas de fluidización enfriado no se modificó y fue igual a $150 \text{ m}^3/\text{h}$. No se utilizó corriente de circulación de gas de fluidización enfriada (gas de chorro (GC)) y la división entre la corriente de gas de chorro (GC) y la corriente de gas de fluidización (GF) fue 0,0:100,0 (v/v).

La temperatura en la fase densa del lecho fluidizado capturado por el punto de medición T_1 fue igual a 60°C en el funcionamiento en situación de equilibrio (introducción de corriente de GF caliente). Después de eso, el lecho fluidizado se enfrió utilizando solo gas de fluidización enfriado (GF) durante 30 minutos.

La velocidad de disminución de la temperatura en el reactor de lecho fluidizado (medido en el punto de medición T_1) después de 10 minutos, 20 minutos y 30 minutos (ΔT_{10} , ΔT_{20} y ΔT_{30}) fue igual a $15^\circ\text{C}/10 \text{ min}$, $20,5^\circ\text{C}/20 \text{ min}$ y $25^\circ\text{C}/30 \text{ min}$, respectivamente.

Las principales condiciones y resultados de este experimento se resumen en la tabla 1.

Tabla 1: condiciones y resultados principales del ejemplo 2.

Condiciones	Valores
Caída de presión de GC [bar]	0
Flujo de GC [m^3/h] (% de división (v/v))	0 (0 % de división)
Flujo de GF [m^3/h] (% de división (v/v))	150,0 (100 % de división)
Alimentación total de gas [m^3/h]	150,0
VSG_{GF} [m/s]	0,60
VSG_{total} [m/s]	0,60
Densidad aparente final (kg/m^3)	250
ΔT_{10} ($^\circ\text{C}/10 \text{ min}$)	15
ΔT_{20} ($^\circ\text{C}/20 \text{ min}$)	20,5
ΔT_{30} ($^\circ\text{C}/30 \text{ min}$)	25

Ejemplo 3 (inventivo)

Se repitió el ejemplo 2. El calentamiento del reactor de lecho de fluidización de lecho se realizó siguiendo el procedimiento que se describe en el ejemplo 2. La temperatura en el reactor de lecho fluidizado después de 60 minutos de funcionamiento alcanzó un valor en situación de equilibrio (equilibrio térmico) de 60°C medido en tres puntos de medición T_1 (situado en la parte central de la zona densa del reactor), T_2 (situado en la corriente de circulación de gas de fluidización enfriada) y T_3 (situado en la salida de la tubería de gas superior). La alimentación de gas de fluidización caliente se mantuvo a un flujo constante de $150 \text{ m}^3/\text{h}$.

62 minutos después de comenzar a introducir gas de fluidización caliente desde la parte inferior del reactor de lecho fluidizado, el gas de fluidización retirado de la zona superior del reactor de lecho fluidizado se dirigió a través de una unidad de compresor/enfriador para enfriarlo a una temperatura igual a 25°C . El caudal volumétrico de gas de la corriente de gas de fluidización enfriada (GF) reintroducido en la zona inferior del reactor de lecho fluidizado se redujo de $150 \text{ m}^3/\text{h}$ a $110 \text{ m}^3/\text{h}$. En este experimento, se introdujo una corriente de circulación de gas de fluidización enfriada (gas de chorro (GC)) que tenía una temperatura de 25°C en el reactor de lecho fluidizado a través de un punto de inyección en la zona media del reactor de lecho fluidizado en la zona densa del polvo de HDPE en una dirección hacia abajo en un ángulo de 20° , determinado a partir de la forma cilíndrica general de la zona media (la ΔP para inyectar el GC fue de 5,0 bar, véase la tabla 2) y la división entre la corriente de circulación de gas de fluidización (GC) y la corriente de gas de fluidización (GF) fue 26,7:73,3 (v/v).

La temperatura en la fase densa del lecho fluidizado capturada por el punto de medición T_1 fue igual a 60°C en el funcionamiento en situación de equilibrio (introducción de corriente de GF caliente). Después de eso, el reactor de lecho fluidizado se enfrió utilizando GF y GC durante 30 minutos.

La velocidad de disminución de la temperatura en el reactor de lecho fluidizado ((medido en el punto de medición T_1)) después de 10 minutos, 20 minutos y 30 minutos (ΔT_{10} , ΔT_{20} y ΔT_{30}) fue igual a $17^\circ\text{C}/10 \text{ min}$, $24,5^\circ\text{C}/20 \text{ min}$ y $28^\circ\text{C}/30 \text{ min}$, respectivamente.

Las principales condiciones y resultados de este experimento se resumen en la tabla 2.

Tabla 2: condiciones y resultados principales del ejemplo 3.

Condiciones	Valores
Caída de presión de GC [bar]	5
Flujo de GC [m ³ /h] (% de división (v/v))	40,0 (26,7 % de división)
Flujo de GF [m ³ /h] (% de división (v/v))	110,0 (73,3 % de división)
Alimentación total de gas [m ³ /h]	150,0
VSG _{GF} [m/s]	0,43
VSG _{total} [m/s]	0,60
Densidad aparente final (kg/m ³)	330
ΔT_{10} (°C/10 min)	17
ΔT_{20} (°C/20 min)	24,5
ΔT_{30} (°C/30 min)	28

Ejemplo 4 (inventivo)

Se repitió el ejemplo 2. El calentamiento del reactor de lecho de fluidización de lecho se realizó siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 2. La temperatura en el reactor de lecho fluidizado después de 60 minutos de funcionamiento alcanzó un valor en situación de equilibrio (equilibrio térmico) de 60 °C, medido en tres puntos de medición T₁ (situado en la zona media de la zona densa del reactor), T₂ (situado en la corriente de circulación de gas de fluidización enfriada) y T₃ (situado en la salida de la tubería de gas superior). La alimentación de gas de fluidización caliente se mantuvo a un flujo constante de 150 m³/h.

62 minutos después de comenzar a introducir gas de fluidización caliente desde la parte inferior del reactor de lecho fluidizado, el gas de fluidización retirado de la zona superior del reactor de lecho fluidizado se dirigió a través de una unidad de compresor/enfriador para enfriarlo a una temperatura igual a 25 °C. El caudal volumétrico de gas de la corriente de gas de fluidización (GF) enfriada reintroducida en la zona inferior del reactor de lecho fluidizado se redujo de 150 m³/h a 110 m³/h. En este experimento, se introdujo una corriente de circulación de gas de fluidización enfriada (gas de chorro (GC)) que tenía una temperatura de 25 °C en el reactor de lecho fluidizado a través de un punto de inyección en la zona media del reactor de lecho fluidizado en la zona densa del polvo de HDPE en una dirección hacia abajo en un ángulo de 20 °, determinado a partir de la forma cilíndrica general de la zona media (la ΔP para inyectar el GC fue 2,25 bar, véase la tabla 3) y la división entre la corriente de circulación de gas de fluidización (GC) y la corriente de gas de fluidización (GF) fue 26,7:73,3 (v/v).

La temperatura en la fase densa del lecho fluidizado capturado por el punto de medición T₁ fue igual a 60 °C en el funcionamiento en situación de equilibrio (introducción de corriente de GF caliente). Después de eso, el reactor de lecho fluidizado se enfrió utilizando tanto GF como GC durante 30 minutos.

La velocidad de disminución de la temperatura en el reactor de lecho fluidizado (medida en el punto de medición T₁) después de 10 min, 20 min y 30 min (ΔT_{10} , ΔT_{20} y ΔT_{30}) fue igual a 16 °C/10 min, 23,5 °C/20 min y 28 °C/30 min, respectivamente.

Las principales condiciones y resultados de este experimento se resumen en la tabla 3.

Tabla 3. Condiciones y resultados principales del ejemplo 4.

Condiciones	Valores
Caída de presión de GC [bar]	2,25
Flujo de GC [m ³ /h] (% de división (v/v))	40,0 (67,7 % de división)
Flujo de GF [m ³ /h] (% de división (v/v))	110,0 (73,3 % de división)
Alimentación total de gas [m ³ /h]	150,0
VSG _{GF} [m/s]	0,43
VSG _{total} [m/s]	0,60
Densidad aparente final (kg/m ³)	325
ΔT_{10} (°C/10 min)	16
ΔT_{20} (°C/20 min)	23,5
ΔT_{30} (°C/30 min)	28

Al comparar los resultados representados en la tabla 1 con los que se muestran en las tablas 2 y 3, se puede ver que la utilización de GC tiene una influencia positiva en el efecto/capacidad de enfriamiento en el reactor de lecho fluidizado. De manera más específica, la velocidad de enfriamiento en el reactor de lecho fluidizado, expresada por ΔT_{10} , ΔT_{20} y ΔT_{30} , aumenta cuando se utiliza GC. También es evidente que, incluso con una caída de presión ΔP

- 5 más baja para inyectar el GC, el efecto de enfriamiento de GC en el reactor de lecho fluidizado se mantiene por completo y se compara mejor con el ejemplo comparativo 1 en el que se introdujo todo el gas de fluidización desde la parte inferior del reactor de lecho fluidizado. De manera similar, la densidad aparente fluidizada alcanza valores más altos (es decir, 330 kg/m^3 y 325 kg/m^3) en comparación con el ejemplo comparativo 1 (es decir, 250 kg/m^3), que es una indicación directa de la reducción del transporte de sólidos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para mejorar la capacidad de enfriamiento de un reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos que comprende:

- una zona superior;
- una zona media, que comprende un extremo superior en contacto directo con dicha zona superior y que se sitúa por debajo de dicha zona superior, teniendo la zona media una forma generalmente cilíndrica; y
- una zona inferior, que está en contacto directo con un extremo inferior de la zona media y que se sitúa por debajo de la zona media;

que comprende las siguientes etapas:

- a) introducir una primera corriente de gas de fluidización en la zona inferior;
- b) polimerizar el monómero o los monómeros de olefina en presencia de un catalizador de polimerización en una fase densa formada por partículas de un polímero del o de los monómeros de olefina suspendidas en una corriente que fluye hacia arriba del gas de fluidización en la zona media;
- c) retirar una segunda corriente que comprende el gas de fluidización de la zona superior;
- d) introducir la segunda corriente en un enfriador;
- e) retirar la segunda corriente enfriada del enfriador; y
- f) dividir la segunda corriente enfriada en una tercera corriente enfriada y la primera corriente;
- g) introducir la tercera corriente enfriada a través de uno o más puertos de alimentación en un área de alimentación de la zona media en la fase densa en la zona media del reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos.

2. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el área de alimentación de la zona media se sitúa en la superficie de la zona media entre el extremo superior y el 50 % de la altura total de la zona media, considerando que el extremo inferior corresponde al 0 % y el extremo superior corresponde al 100 % de la altura total de la zona media.

3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 o 2, en el que la diferencia de la temperatura máxima y la temperatura mínima, ΔT , de la fase densa durante la polimerización no es superior a 10 °C, de manera preferente, no superior a 7 °C, de manera más preferente, no superior a 5 °C y, de la manera más preferente, no superior a 3 °C.

4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la tercera corriente enfriada se introduce a través de los uno o más puertos de alimentación en la fase densa en la zona media del reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos en un ángulo de 5 ° a 75 °, de manera preferente, de 10 ° a 65 °, de la manera más preferente, 15 ° a 60 °, considerando que el ángulo de introducción es el ángulo entre

- la proyección de la dirección de la tercera corriente enfriada después de la introducción en el reactor en un plano de proyección, que cruza un plano tangente de la forma generalmente cilíndrica de la zona media en la ubicación de los uno o más puertos de alimentación y a lo largo de una línea de intersección entre el plano tangente y la superficie generalmente cilíndrica de la zona media, considerando que el plano de proyección se sitúa perpendicular al plano tangente, y
- una línea perpendicular, que

- o cruza la superficie generalmente cilíndrica de la zona media en la ubicación de los uno o más puertos de alimentación,
- o está situada paralela al plano de proyección y
- o es perpendicular al plano tangente.

5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el número de puertos de alimentación para introducir la tercera corriente enfriada está en el intervalo de 1 a 15, de manera preferente, de 2 a 10, de manera más preferente, de 2 a 5.

6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los puertos de alimentación se distribuyen a través de la zona media del reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos en dirección axial y/o radial, con la condición de que la tercera corriente enfriada se introduzca en la fase densa.

7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la segunda corriente enfriada se divide en la tercera corriente enfriada y la primera corriente en una proporción de 5:95 (v/v) a 75:25 (v/v), de manera preferente, de 7:93 (v/v) a 65:35 (v/v), de la manera más preferente, de 10:90 (v/v) a 50:50 (v/v).

8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, además, las etapas de introducir la segunda corriente en un compresor; retirar la segunda corriente comprimida del compresor e introducir la segunda corriente comprimida en el enfriador.

9. Procedimiento, según la reivindicación 8, en el que la diferencia de presión entre la tercera corriente enfriada y la presión de polimerización en el reactor de polimerización de gas-sólidos, ΔP , como mínimo, es 0,1 bar, de manera preferente, como mínimo 0,3 bar, de la manera más preferente, como mínimo, 0,5 bar.

10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la velocidad superficial del gas de la corriente que fluye hacia arriba del gas de fluidización en la zona media es de 0,3, a 1,2 m/s, de manera preferente, de 0,35 a 1,0 m/s, de manera más preferente, de 0,45 a 0,9 m/s.
- 5 11. Procedimiento, según la reivindicación 10, en el que la velocidad superficial del gas de la primera corriente de gas de fluidización introducida en la zona inferior es menor que la velocidad superficial del gas de la corriente que fluye hacia arriba del gas de fluidización en la zona media y está en el intervalo de 0,1 a 1,3 m/s, de manera preferente, de 0,15 a 1,1 m/s, de manera más preferente, de 0,2 a 1,0 m/s.
- 10 12. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la densidad aparente de la fase densa durante la polimerización está en el intervalo de 100 a 500 kg/m³, de manera preferente, de 120 a 470 kg/m³, de la manera más preferente, de 150 a 450 kg/m³.
- 15 13. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos es un reactor de lecho fluidizado que comprende una rejilla de fluidización.
- 20 14. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos es un reactor de lecho fluidizado que comprende una zona superior que tiene una forma generalmente cónica, una zona media, en contacto directo con dicha zona superior y situada por debajo de dicha zona superior, que tiene una forma generalmente cilíndrica, una zona inferior, en contacto directo con dicha zona media y situada por debajo de dicha zona media, que tiene una forma generalmente cónica, no conteniendo el reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos una rejilla de fluidización.
- 25 15. Utilización del procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para mejorar la mezcla del gas de fluidización y las partículas de un polímero de la, como mínimo, una olefina en la fase densa en la zona media del reactor de polimerización de olefinas de gas-sólidos.

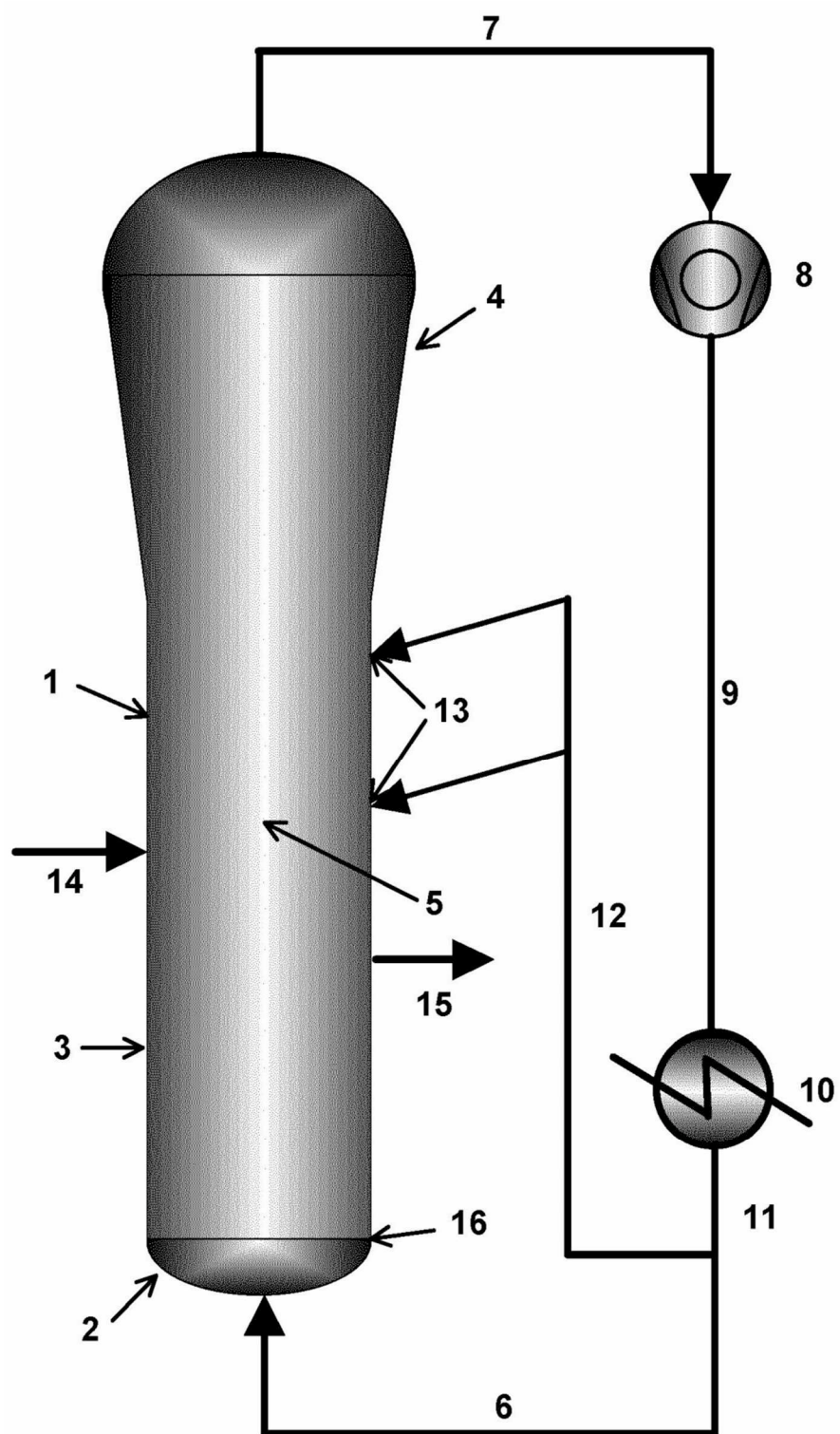


Fig 1

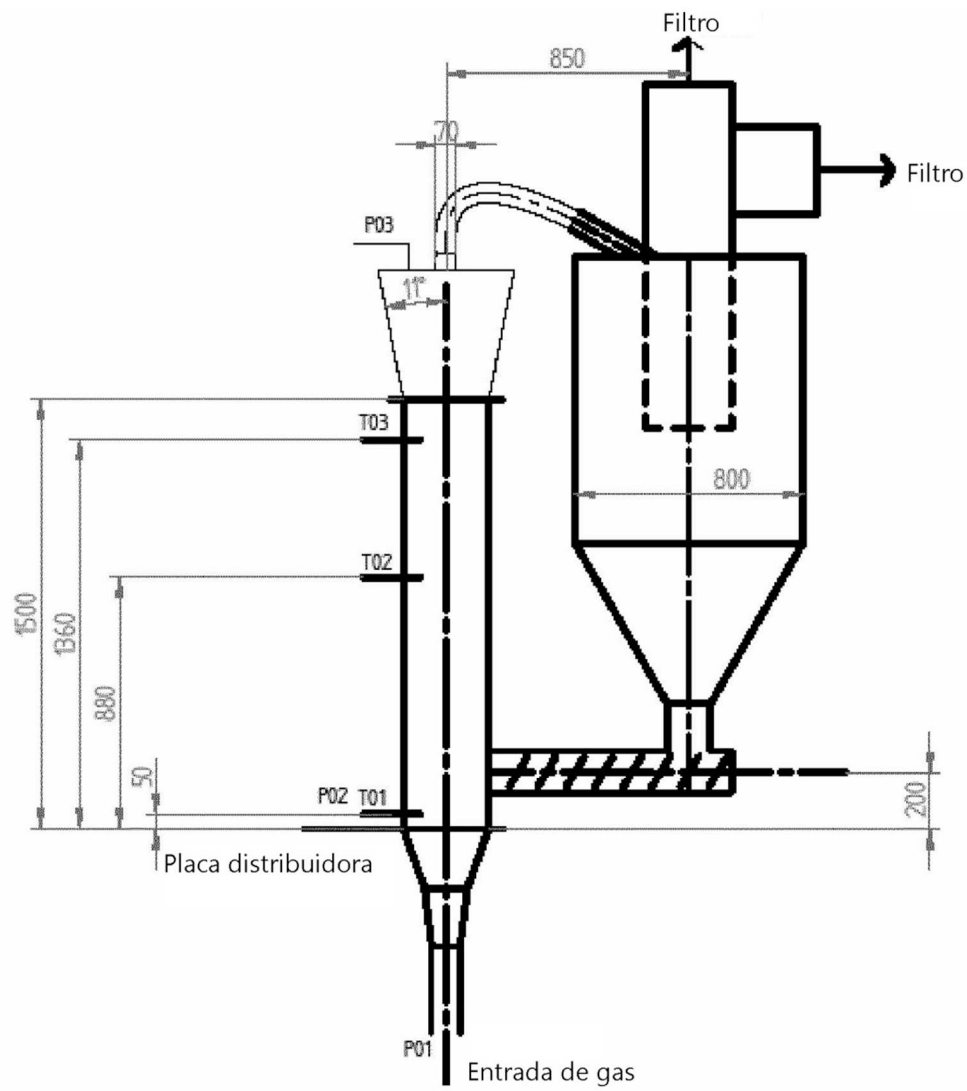


Fig 2

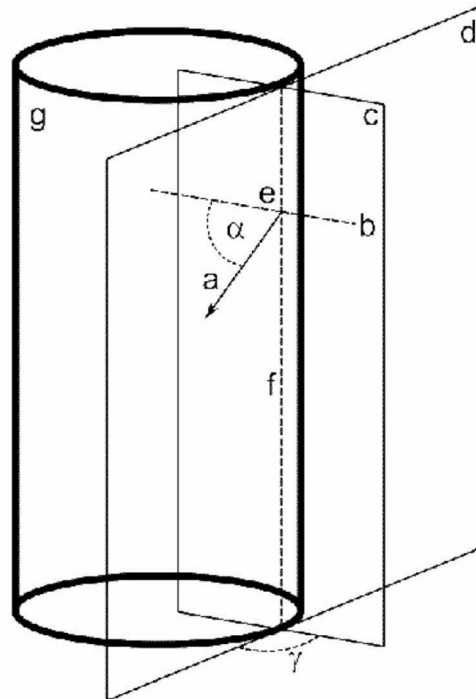


Fig. 3

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.

Documentos de patentes citados en la descripción

- | | |
|-----------------------------|-------------------|
| • US 5428118 A | • WO 9512622 A |
| • WO 2017025330 A1 | • WO 9632423 A |
| • EP 688794 A | • WO 9728170 A |
| • WO 9951646 A | • WO 9832776 A |
| • WO 0155230 A | • WO 9961489 A |
| • WO 2005118655 A | • WO 03010208 A |
| • EP 810235 A | • WO 03051934 A |
| • WO 2003106510 A, Borealis | • WO 03051514 A |
| • WO 9532994 A | • WO 2004085499 A |
| • US 4107414 A | • EP 1752462 A |
| • US 4186107 A | • EP 1739103 A |
| • US 4226963 A | • WO 9212182 A |
| • US 4347160 A | • WO 9618662 A |
| • US 4382019 A | • EP 1415999 A |
| • US 4435550 A | • WO 9858976 A |
| • US 4465782 A | • EP 887380 A |
| • US 4472524 A | • WO 9858977 A |
| • US 4473660 A | • EP 1860125 A |
| • US 4522930 A | • GB 1580635 A |
| • US 4530912 A | • US 4582816 A |
| • US 4532313 A | • US 3405109 A |
| • US 4560671 A | • US 3324093 A |
| • US 4657882 A | • EP 479186 A |
| • US 4581342 A | • US 5391654 A |
| • EP 45976 A | • EP 2495037 A |
| • EP 45977 A | • EP 2495038 A |
| • EP 1538167 A | |