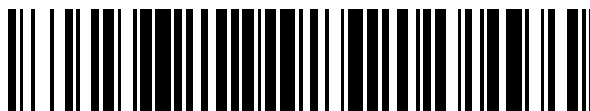


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 062**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/00** (2006.01)

**C08F 2/34** (2006.01)

**C08F 4/24** (2006.01)

**C08F 4/78** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2009 E 09796204 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2012 EP 2361268**

54 Título: **Sistemas y métodos para fabricar polímeros**

30 Prioridad:

**22.12.2008 US 203390 P**

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

**25.03.2013**

73 Titular/es:

**UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)  
5555 San Felipe Suite 1950  
Houston, TX 77056, US**

72 Inventor/es:

**GOODE, MARK, G.;  
POLLARD, MARIA;  
CANN, KEVIN, J.;  
EISINGER, RONALD, S.;  
KOPP, BARBARA, J. y  
MOORHOUSE, JOHN, H.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 399 062 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**

Sistemas y métodos para fabricar polímeros

- 5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de EE.UU. con número de serie 61/203.390 presentada el 22 de diciembre de 2008.

**Campo de la invención**

- 10 Esta descripción se refiere a la producción de polímeros, y más en particular a sistemas y métodos para controlar propiedades de polímeros producidos en procesos en fase gaseosa y en fase líquida.

**Antecedentes**

- 15 En el proceso en fase gaseosa para producción de poliolefinas tales como polietileno, un alqueno gaseoso (por ejemplo, etileno), hidrógeno, comonómeros y otras materias primas son convertidas en producto sólido de poliolefina. Generalmente, los reactores en fase gaseosa incluyen un reactor de lecho fluidizado, un compresor y un enfriador (intercambiador de calor). La reacción se mantiene en un lecho fluidizado en dos fases de polietileno granulado y reactivos gaseosos mediante el gas de fluidización que se pasa a través de una placa de distribuidor  
20 cerca de la parte inferior del vaso de reactor. Se añade un catalizador al lecho fluidizado. Se transfiere calor de reacción a la corriente gaseosa circulante. Esta corriente gaseosa es comprimida y enfriada en la tubería externa de reciclaje y luego es otra vez introducida dentro de la parte inferior del reactor donde pasa a través de la placa de distribuidor. Se añaden corrientes de suministro de constitutivos para mantener las concentraciones deseadas de reactivo.

- 25 Las propiedades del polímero formado por tal proceso se pueden controlar en alguna medida variando las condiciones de funcionamiento, incluyendo temperatura de funcionamiento, cantidad de comonómeros y el tipo y la cantidad de catalizadores. Tales propiedades incluyen el peso molecular del producto de polímero, la distribución del peso molecular del producto de polímero, la densidad del polímero y el índice de flujo del producto de polímero.

- 30 Las propiedades del producto de polímero como es extraído del sistema de reactor, así como en forma procesada para vender a clientes, son también importantes. Típicamente, el producto de polímero se extrae del reactor y se extrude en una forma más manejable, tal como pastillas o barras. El índice de flujo de un producto de polímero producido mediante un proceso en fase gaseosa usando catalizadores con base de Cr, incluyendo los que contienen un alquilo de aluminio tal como etóxido de dietilaluminio (DEALE), tiende a mostrar una disminución o si no un  
35 cambio a la baja en el índice de flujo (un aumento neto de peso molecular) cuando se ha pasado a través de la tubería de extrusión, en comparación con el índice de flujo de resina granular tomada directamente del reactor. Esta diferencia en el índice de flujo entre la materia extrudida y el producto crudo, o "cambio" en el índice de flujo, es normalmente pequeña, ascendiendo a sólo unas pocas unidades, por ejemplo, < 2 dg/min, para catalizadores con base de Cr. Sin embargo, para algunos procesos, el cambio en el índice de flujo es alto, tal que se puede perder el control de las propiedades del polímero, así como hay posibilidad de que las propiedades del polímero en sí mismo pueden ser cambiadas o sacrificadas debido a escisión en cadena y/o recombinación y reticulación. Por lo tanto, sería deseable controlar el cambio en el índice de flujo en alguna medida.

- 45 En algunos casos también se ha encontrado que el índice de flujo de partículas de polímero de fracciones de diversos tamaños varía substancialmente. Cuando esta variación es muy grande, es difícil obtener datos fiables de índice de flujo para el material bruto.

**Sumario**

- 50 Se describen aquí diversos métodos y sistemas para producción de polímeros en fase gaseosa, incluyendo la producción de poliolefinas tales como polietileno. El método puede incluir la introducción de un catalizador con base de cromo para un sistema de reactor de fase gaseosa, el contacto con un monómero gaseoso y, de manera opcional, uno o más comonómeros con el catalizador en el sistema de reactor para formar un polímero; la extracción  
55 del polímero del sistema de reactor, donde el polímero extraído tiene un primer índice de flujo; el procesamiento del polímero extraído, donde el polímero procesado tiene un segundo índice de flujo; la determinación del cambio en el índice de flujo, donde el cambio en el índice de flujo es la diferencia entre el segundo índice de flujo y el primer índice de flujo; donde la cantidad de hidrógeno introducido en el reactor es ajustada para manipular el cambio en el índice de flujo. En algunas realizaciones, el catalizador con base de cromo es un catalizador con base de óxido de cromo que ha sido reducido con etóxido de dietilaluminio (DEALE).

- 60 También se describe aquí un método para producir un polímero que incluye la selección de un catalizador con base de óxido de cromo que ha sido reducido con etóxido de dietilaluminio (DEALE) que produce un producto de polímero que tiene aproximadamente un índice deseado de flujo de producto en condiciones seleccionadas de reacción; la adición del catalizador a un sistema de polimerización; la adición de hidrógeno y etileno al sistema de polimerización con una proporción molar gaseosa hidrógeno/etileno de aproximadamente 0,01 o menos; y el contacto del etileno

con el catalizador para producir un polímero granular que tiene aproximadamente el mismo índice de flujo que un polímero en pastilla formado a partir del polímero granular. En algunas realizaciones, la diferencia entre el índice de flujo del polímero en pastilla y el índice de flujo del polímero granular es menor que o igual a  $\pm 0,2$  dg/min.

- 5 También se describe aquí un sistema de reactor de polimerización que incluye un vaso de reactor; un mecanismo para añadir un catalizador con base de cromo para el vaso de reactor; un mecanismo para añadir un monómero y opcionales comonómeros al sistema de reactor, contactando el monómero y los opcionales comonómeros con el catalizador en el sistema de reactor y formando un polímero; un mecanismo para extraer el polímero del sistema de reactor, teniendo el polímero extraído un primer índice de flujo, teniendo el polímero extraído un segundo índice de flujo tras un procesamiento adicional; y un mecanismo para añadir hidrógeno al sistema de reactor con un ritmo seleccionado para tener un efecto definido en el cambio en el índice de flujo, donde el cambio en el índice de flujo es la diferencia entre el segundo índice de flujo y el primer índice de flujo.

### Breve descripción de los dibujos

- 15 La figura 1 es una representación esquemática que ilustra la implementación de ciertas realizaciones en un sistema de reactor de polimerización en fase gaseosa.

- 20 La figura 2 es un gráfico de distribución de tamaño de partícula e índice de flujo frente a un tamaño de pantalla para un producto de polímero fabricado de acuerdo con una realización.

La figura 3 es un gráfico de distribución de tamaño de partícula e índice de flujo frente a un tamaño de pantalla para un producto de polímero fabricado de acuerdo con una realización.

- 25 La figura 4 es un gráfico de distribución de tamaño de partícula e índice de flujo frente a un tamaño de pantalla para un producto de polímero fabricado de acuerdo con una realización.

- 30 La figura 5 es un gráfico de distribución de tamaño de partícula e índice de flujo frente a un tamaño de pantalla para un producto de polímero fabricado de acuerdo con una realización.

### Descripción detallada

- 35 Antes de que se divulguen y describan los presentes compuestos, componentes, composiciones y/o métodos, se debe comprender que, a menos que se indique de otro modo, esta invención no está limitada a específicos compuestos, componentes, composiciones, reactivos, condiciones de reacción, ligandos, estructuras de catalizador, o similares, ya que estos pueden variar, a menos que se especifique otra cosa. Se deberá también comprender que la terminología aquí usada tiene el propósito de describir realizaciones particulares solamente y no pretende ser limitante.

- 40 Se debe también apreciar que, como se usan en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una", "el" y "la" incluyen referentes plurales a menos que se especifique de otro modo.

- 45 Sorprendentemente, se ha encontrado que, para un polímero formado en un proceso en fase gaseosa usando un catalizador con base de Cr, el cambio en el índice de flujo, o el índice de flujo del polímero extrudido menos el índice de flujo del producto crudo de polímero al ser tomado del sistema de reactor, se puede ajustar controlando la cantidad de hidrógeno añadida al sistema de reactor. Por ejemplo, el cambio en el índice de flujo se puede hacer que vaya de negativo a positivo reduciendo la cantidad de hidrógeno añadido al sistema de reactor. El cambio en el índice de flujo se puede incluso ajustar a cero controlando la cantidad de hidrógeno añadido al sistema de reactor.

- 50 Se puede describir un método general de la invención, por ejemplo, con referencia a la figura 1, en la que un material bruto 10 está presente en un sistema 100 de reactor de polimerización en fase gaseosa. Un catalizador con base de cromo es añadido al sistema 100 de reactor en fase gaseosa mediante un mecanismo apropiado tal como una tubería 148 de suministro. Un monómero gaseoso, y opcionales comonómeros, añadido/s al sistema mediante un mecanismo apropiado tal como una tubería de suministro 111, está/n en contacto con el catalizador en el sistema 100 de reactor para polimerizar el monómero para formar un polímero. El polímero se extrae del sistema 100 de reactor mediante un mecanismo apropiado tal como una tubería 144 de descarga de producto, teniendo el polímero extraído un primer índice de flujo, teniendo el polímero extraído un segundo índice de flujo tras un procesamiento adicional. Se añade hidrógeno al sistema de reacción mediante un mecanismo apropiado tal como una tubería 113 de suministro con el fin de manipular un cambio en el índice de flujo, donde el cambio en el índice de flujo es la diferencia entre el segundo índice de flujo y el primer índice de flujo. Por ejemplo, el hidrógeno se puede añadir con un ritmo seleccionado para tener un efecto definido sobre el cambio en el índice de flujo.

- 65 En otro enfoque general preferido del método general descrito, por ejemplo con referencia a la figura 1, un método para producir un polímero incluye la inyección de un catalizador con base de óxido de cromo que ha sido reducido con DEALE dentro de un sistema 100 de reactor en fase gaseosa. Un monómero gaseoso es contactado con el catalizador en el sistema de reactor para polimerizar el monómero para formar un polímero. El polímero es extraído

del sistema de reactor, teniendo el polímero extraído un primer índice de flujo. El primer índice de flujo del polímero extraído se mide tal como mediante un dispositivo 162 para indexar. Se procesa el polímero extraído, teniendo el polímero procesado un segundo índice de flujo. Se mide el segundo índice de flujo, del polímero procesado, usando de manera opcional el mismo dispositivo para indexar. Se determina el cambio en el índice de flujo, donde el cambio en el índice de flujo es la diferencia entre el segundo índice de flujo y el primer índice de flujo. Se añade hidrógeno al sistema de reactor para manipular el cambio en el índice de flujo, siendo seleccionado un ritmo de suministro del hidrógeno en base al cambio determinado en el índice de flujo.

Se describen posteriormente detalles adicionales de sistemas de reactor de polimerización en fase gaseosa, de lecho fluidizado y de otros tipos, incluyendo materiales específicos usados en la fabricación, y cada uno de los detalles posteriormente descritos se consideran específicamente en diversas combinaciones con estos y otros enfoques generalmente preferidos aquí descritos.

La presente invención también incluye dispositivos y sistemas efectivos para producir poliolefinas de acuerdo con los métodos mencionados anteriormente. En general, tales dispositivos son sistemas o aparatos que comprenden uno o más mecanismos para suministrar hidrógeno dentro de un sistema de reactor de polimerización.

Para facilitar la comprensión al lector, así como para situar las diversas realizaciones de la invención en un contexto, gran parte de la siguiente descripción será presentada en términos de un sistema comercial de reactor de polietileno en fase gaseosa. Se debe tener en mente que esto se hace sólo a modo de ejemplo no limitante.

#### Efecto del hidrógeno en el cambio en el índice de flujo

Típicamente, propiedades tales como índice de flujo, índice de fusión, resistencia, etc. de un polímero están previamente especificadas. Entonces, el catalizador y las condiciones de reacción necesarias para crear un polímero teniendo las propiedades especificadas se seleccionan y aplican a una reacción de polimerización. El polímero resultante tendrá típicamente las propiedades deseadas aproximadamente. Sin embargo, tras procesamiento adicional, tal como extrusión, formación en pastillas, etc., las propiedades del polímero pueden cambiar, posiblemente en una medida en que el polímero ya no es adecuado para su pretendido propósito.

Una medición del cambio antes mencionado en propiedades es el cambio en el índice de flujo. El cambio en el índice de flujo de un polímero se define como el índice de flujo de un producto de polímero procesado (por ejemplo, extrudido, formado en pastillas, etc.) menos el índice de flujo de resina granular tomado directamente del sistema de reactor.

Sorprendentemente, se ha descubierto que el cambio en el índice de flujo se puede manipular y mantener variando el ritmo de suministro de hidrógeno a una reacción de polimerización en fase gaseosa en curso. Para polietilenos crudo y extrudido, por ejemplo, el cambio en el índice de flujo se puede cambiar a un valor negativo o a un valor positivo introduciendo respectivamente más o menos hidrógeno al sistema de reactor. El cambio en el índice de flujo se puede incluso ajustar a aproximadamente cero.

El hidrógeno puede también controlar y afectar el crecimiento y la resistencia al agrietamiento por esfuerzos debidos al entorno (ESCR, del inglés Environmental Stress Crack Resistance) del polímero producido. De manera acorde, aquél que practique la invención puede desear seleccionar un catalizador y una temperatura de reacción que produce un polímero que tiene el crecimiento y el índice de flujo deseados. El hidrógeno puede entonces ser usado independientemente o, en conjunción con otras consideraciones, para ajustar el cambio en el índice de flujo a cero o a algún valor positivo o negativo. Por ejemplo, donde se usa un catalizador con base de cromo que ha sido reducido con DEALE, la cantidad de hidrógeno añadida se puede seleccionar a la luz del efecto esperado o real de la proporción DEALE/Cr del catalizador en la reacción.

El efecto del hidrógeno en el cambio en el índice de flujo no parece ser lineal a lo largo de un amplio intervalo. Por el contrario, al menos para polietileno producido con un catalizador con base de óxido de cromo (CrOx) reducido con DEALE y extrudido en pastillas, el cambio de positivo a no cambio en el índice de flujo se produce en una muy baja proporción hidrógeno/etileno ( $H_2/C_2$ ), por ejemplo 0,01 ( $0,01 \pm 0,01$ ), más preferiblemente  $0,01 \pm 0,005$  mol/mol, por encima de la cual el cambio en el índice de flujo aumenta menos.

De este modo, en un enfoque, un método para producir un polímero incluye seleccionar un catalizador con base de óxido de cromo que ha sido reducido con etóxido de dietilaluminio (DEALE) que produce un producto de polímero que tiene aproximadamente un índice deseado de flujo de producto en condiciones de reacción seleccionadas a la vez que una proporción molar gaseosa hidrógeno/etileno de 0,01, y añadir el catalizador al sistema de polimerización. Hidrógeno y etileno se añaden también al sistema de polimerización en una proporción molar gaseosa hidrógeno/etileno de 0,01 o menos, por ejemplo, en un intervalo de 0 a 0,01. El etileno es contactado con el catalizador para producir un polímero granular que tiene aproximadamente el mismo índice de flujo que un polímero en pastillas formado a partir del polímero granular así producido. Como una opción, se puede usar adición de oxígeno para manipular el índice de flujo del polímero granular hasta un intervalo deseado manteniendo a la vez la proporción molar gaseosa hidrógeno/etileno en el intervalo deseado. Lo que es más, el enfoque que antecede puede

permitir la selección de, y el funcionamiento a, una temperatura de reacción que consigue aproximadamente un ritmo máximo de producción de polímero para el sistema de polimerización, maximizando por ello la producción y manteniendo a la vez un bajo cambio en el índice de flujo.

- 5 Varias ventajas que se pueden conseguir mediante diversos enfoques de la presente invención incluyen control mejorado de proceso, caída de calidad reducida, rendimiento mejorado de producto, etc.

#### Sistemas de reactor y procesos de reacción

- 10 Los conceptos de la invención aquí descritos son aplicables a polimerizaciones mediante cualquier suspensión, disolución, lodo o proceso en fase gaseosa, usando equipo y condiciones de reacción conocidos, y no están limitados a ningún tipo específico de sistema de polimerización. De este modo, aunque las diversas realizaciones de la presente invención se describen en relación con la producción de poliolefinas en fase gaseosa, aquí los amplios conceptos y enseñanzas pueden tener aplicabilidad a muchos tipos de procesos, incluyendo, pero sin limitarse a,
- 15 sistemas de reactor, incluyendo sistemas de reactor de polimerización, en fase gaseosa, fase gaseosa/sólida, fase líquida/sólida, fase gaseosa/líquida y fase gaseosa/líquida/sólida; sistemas de transferencia de masa en fase gaseosa, fase gaseosa/sólida, fase líquida/sólida, fase gaseosa/líquida y fase gaseosa/líquida/sólida; sistemas de mezcla en fase gaseosa, fase gaseosa/sólida, fase líquida/sólida, fase gaseosa/líquida y fase gaseosa/líquida/sólida; etc.

- 20 El sistema de polimerización puede comprender un solo reactor o dos o más reactores en serie, y preferiblemente la polimerización es conducida substancialmente en ausencia de venenos de catalizadores. Se pueden emplear compuestos organometálicos como agentes de barrido de venenos para aumentar la actividad catalizadora. Ejemplos de agentes de barrido son alquilos metálicos, preferiblemente alquilo de aluminio. Se pueden suministrar
- 25 en forma líquida, en mezclas líquidas o soportados primero en soporte sólido tal como sílice porosa.

#### Sistemas de reactor de polimerización con lecho fluidizado

- 30 En cada uno de los enfoques y/o realizaciones generalmente preferidos, mencionados anteriormente, un sistema de lecho fluidizado puede incluir un sistema de reactor de polimerización de lecho fluidizado. Como se indicó de manera breve anteriormente, se pueden llevar a cabo reacciones de polimerización en fase gaseosa en reactores de polimerización de lecho fluidizado, y también se pueden llevar a cabo en sistemas de reactor removidos o de tipo pala (por ejemplo, sistemas de lecho removido) que incluyen sólidos en un entorno gaseoso. Aunque la siguiente discusión presentará sistemas de lecho fluidizado, en los que se ha encontrado que la presente invención se prefiere
- 35 y es especialmente ventajosa, debe ser comprendido que los conceptos generales relacionados con la adición de hidrógeno para controlar el cambio en el índice de flujo, que son discutidos por ser relevantes para los sistemas preferidos de lecho fluidizado, son también adaptables a los sistemas de reactor removidos o de tipo pala asimismo. La presente invención no está limitada a ningún tipo específico de sistema de reactor en fase gaseosa.

- 40 El lecho fluidizado está generalmente formado por el flujo de un fluido gaseoso en una dirección opuesta a la gravedad. La resistencia aerodinámica de rozamiento del gas en las partículas sólidas supera la fuerza de la gravedad y suspende las partículas en un estado fluidizado denominado lecho fluidizado. Para mantener un lecho fluidizado viable, la velocidad superficial del gas a través del lecho debe superar el flujo mínimo requerido para la fluidización. Aumentar el flujo del gas de fluidización aumenta la cantidad de movimiento de las partículas en el
- 45 lecho, y puede tener como resultado una mezcla tumultuosa beneficiosa o perjudicial de las partículas. Disminuir el flujo tiene como resultado menos resistencia aerodinámica en las partículas, conduciendo, en último término, al colapso del lecho. Lechos fluidizados formados por gases que fluyen en direcciones distintas de la vertical incluyen partículas que fluyen horizontalmente a través de una tubería, partículas que fluyen hacia abajo, por ejemplo, a través de una bajante.

- 50 Los lechos fluidizados también pueden estar formados haciendo vibrar o agitando de otro modo las partículas. La vibración o agitación mantiene las partículas en un estado fluidizado.

- 55 En términos generales, un proceso convencional de polimerización de lecho fluidizado para producir resinas y otros tipos de polímeros se ejecuta pasando una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros continuamente a través de un reactor de lecho fluidizado bajo condiciones reactivas y en presencia de un catalizador a una velocidad suficiente para mantener el lecho de partículas sólidas en una condición de suspensión. Se emplea un ciclo continuo en el que la corriente gaseosa que circula, conocida de otro modo como corriente de reciclaje o medio de fluidización, se calienta en el reactor mediante el calor de la polimerización. La corriente gaseosa caliente, que
- 60 contiene también monómeros gaseosos sin reaccionar, es continuamente extraída del reactor, comprimida, enfriada y reciclada adentro del reactor. El producto es extraído del reactor y se añaden al sistema los monómeros y los opcionales comonómeros constitutivos, por ejemplo dentro de la corriente de reciclaje o del vaso del reactor, para reemplazar los monómeros polimerizados. Véanse las patentes de EE.UU. n<sup>os</sup> 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.453.471, 5.462.999, 5.616.661, 5.668.228 y 6.689.847. Un sistema
- 65 convencional básico de lecho fluidizado se ilustra en la figura 1. El vaso 110 de reactor comprende una zona 112 de reacción y una zona 114 de reducción de velocidad. Aunque en la figura 1 se muestra una configuración de reactor

que comprende una región generalmente cilíndrica debajo de una sección expandida, se pueden utilizar configuraciones alternativas tales como una configuración de reactor que comprende un reactor total o parcialmente ahusado. En tales configuraciones, el lecho fluidizado puede estar situado dentro de una zona ahusada de reacción pero por debajo de una región de mayor área en corte transversal que sirve como zona de reducción de velocidad de la configuración de reactor más convencional mostrada en la figura 1.

En general, la relación entre la altura y el diámetro de la zona de reacción puede variar en el intervalo de 2,7:1 a 5:1. El intervalo puede variar a relaciones mayores a menores y depende principalmente de la capacidad de producción deseada. El área en corte transversal de la zona 114 de reducción de la velocidad está típicamente dentro del intervalo de desde 2,5 a 2,9 multiplicado por el área en corte transversal de la zona 112 de reacción.

La zona 112 de reacción incluye un lecho de partículas de polímero en crecimiento, partículas formadas de polímero y una cantidad menor de catalizadores todos fluidizados por el flujo continuo de componentes gaseosos polimerizables y modificadores, incluyendo inertes, en forma de fluidos constitutivos de suministro y de reciclaje a través de la zona de reacción. Para mantener un lecho fluidizado viable, la velocidad superficial gaseosa a través del lecho debe ser el flujo mínimo requerido para fluidización que es típicamente de 0,06 a 0,15 m/s para poliolefinas. Preferiblemente, la velocidad superficial gaseosa es al menos 0,06 m/s por encima del flujo mínimo para fluidización o desde 0,12 a 0,21 m/s. De ordinario, la velocidad superficial gaseosa no superará los 1,52 m/s y normalmente no es más de 0,76 m/s.

La fluidización se consigue mediante un ritmo alto de reciclaje de fluido para y a través del lecho, típicamente del orden de 50 veces el ritmo de suministro o el fluido constitutivo. Este ritmo alto de reciclaje proporciona el requisito de velocidad superficial gaseosa necesaria para mantener el lecho fluidizado. El lecho fluidizado tiene la apariencia general de una masa densa de partículas que se mueven individualmente creadas por la filtración de gas a través del lecho. La caída de presión a través del lecho es igual o ligeramente mayor que el peso del lecho dividido por el área en corte transversal.

Haciendo referencia de nuevo a la figura 1, los fluidos constitutivos se pueden suministrar en los puntos 118 y 119 mediante una tubería 122 de reciclaje. La composición de la corriente de reciclaje es típicamente medida por un analizador 121 de gas y la composición y cantidad de la corriente de constitutivos se ajusta entonces de manera acorde para mantener una composición de régimen permanente dentro de la zona de reacción. El analizador 121 de gas puede estar posicionado para recibir gas desde un punto entre la zona 114 de reducción de velocidad y el intercambiador 124 de calor, preferiblemente entre el compresor 130 y el intercambiador 124 de calor.

Para asegurar la completa fluidización, la corriente de reciclaje y, cuando se desee, al menos parte de la corriente de constitutivos pueden retornar al reactor a través de la tubería 122 de reciclaje, por ejemplo en la entrada 126 por debajo del lecho. Preferiblemente, hay una placa 128 de distribuidor de gas por encima del punto de retorno para favorecer la fluidización del lecho uniformemente y para soportar las partículas sólidas antes de arrancar o cuando el sistema está apagado. La corriente que pasa hacia arriba a través y afuera del lecho ayuda a retirar el calor de reacción generado por la reacción exotérmica de polimerización.

La porción de la corriente gaseosa que fluye a través del lecho fluidizado que no reaccionó en el lecho se convierte en la corriente de reciclaje que deja la zona 112 de reacción y pasa a la zona 114 de reducción de velocidad por encima del lecho, donde una porción mayor de las partículas arrastradas cae de vuelta en el lecho reduciendo por ello el remanente de partículas sólidas.

La corriente de reciclaje se comprime entonces en un compresor 130 y pasa a través de un intercambiador 124 de calor donde el calor de reacción es retirado de la corriente de reciclaje antes de que vuelva al lecho. Obsérvese que el intercambiador 124 de calor también puede estar posicionado antes del compresor 130. Un intercambiador 124 de calor ilustrativo es un intercambiador de calor de casco y tubos, con el gas de reciclaje desplazándose a través de los tubos.

La corriente de reciclaje que sale de la zona de intercambio de calor vuelve entonces al reactor en su base 126 y de ahí al lecho fluidizado a través de la placa 128 de distribuidor de gas. Un deflector 132 de flujo de fluido está preferiblemente instalado en la entrada al reactor para impedir que las partículas de polímero contenidas se establezcan y aglomeren en una masa sólida y para mantener arrastradas o volver a arrastrar cualesquiera partículas o líquido que se pueda asentar o quedar sin arrastrar.

En esta realización, se descarga producto de polímero desde la tubería 144. Aunque no se muestra, es deseable separar cualquier fluido del producto y hacer volver el fluido al vaso 110 de reactor.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el catalizador de polimerización entra al reactor en forma sólida o líquida por un punto 142 a través de la tubería 148. Si se van a añadir uno o más cocatalizadores, los uno o más cocatalizadores se pueden introducir separadamente en la zona de reacción donde reaccionarán con el catalizador para formar el producto catalíticamente activo de reacción y/o afectarán la reacción que prosigue en el sistema de reactor. Sin embargo, el catalizador y el/los cocatalizador/es se pueden mezclar antes de su introducción

en la zona de reacción.

El reactor mostrado en la figura 1 es particularmente útil para formar poliolefinas tales como polietileno y polipropileno. Condiciones de proceso, materias primas, catalizadores, etc. para formar diversas poliolefinas y otros productos de reacción se encuentran en las referencias aquí incorporadas. Condiciones ilustrativas de proceso para reacciones de polimerización en general están enumeradas posteriormente para proporcionar orientación general.

El vaso de reacción, por ejemplo, tiene un diámetro interior de al menos 35,6 cm y es generalmente mayor de 3,05 m, y puede superar 4,57 m o 5,18 m.

La presión de reactor en un proceso en fase gaseosa puede variar desde 690 kPa a 4138 kPa, preferiblemente en el intervalo de 1379 kPa a 2759 kPa, más preferiblemente en el intervalo de 1724 kPa a 2414 kPa.

La temperatura de reactor en un proceso en fase gaseosa puede variar de 30 °C a 120 °C. En un enfoque, la temperatura de reactor es menor que 40 °C o menor que 30 °C, más preferiblemente menor que 20 °C, e incluso más preferiblemente menor que 15 °C por debajo del punto de fusión de la poliolefina que se está produciendo. El proceso puede discurrir a temperaturas incluso más altas, por ejemplo menores que 10 °C o 5 °C por debajo del punto de fusión en el intervalo de aproximadamente 125 °C a 130 °C.

La temperatura global en un proceso en fase gaseosa varía típicamente de 30 °C a 120 °C. En un enfoque, la temperatura, en el punto de temperatura más alta en el sistema de reactor, es menor que 30 °C, más preferiblemente menor que 20 °C, e incluso más preferiblemente menor que 15 °C por debajo del punto de fusión de la poliolefina que se está produciendo. En un sistema tal como el que se muestra en la figura 1, el punto de temperatura más alto está típicamente en la salida del compresor 130.

Otros procesos en fase gaseosa contemplados incluyen procesos de polimerización de múltiples etapas o en serie. También se contemplan procesos en fase gaseosa descritos en las patentes de EE.UU. n<sup>os</sup> 5.627.242, 5.665.818 y 5.677.375, y en las publicaciones europeas EP-A-0794200, EP-B1-0649992, EP-A-0802202, y EP-B-634421.

En cualquiera de las realizaciones aquí descritas, el proceso en fase gaseosa se puede hacer funcionar de un modo condensado, donde un fluido inerte condensable es introducido en el proceso para aumentar la capacidad de enfriamiento del sistema de reactor. Estos fluidos inertes condensables son denominados agentes de condensación inducida o ICA (del inglés Inducing Condensing Agents). Para detalles adicionales de procesos en modo condensado véanse las patentes de EE.UU. n<sup>os</sup> 5.342.749 y 5.436.304.

En una realización, el reactor utilizado en la presente invención es capaz de producir más de desde 227 kg de polímero por hora hasta 136.100 kg/h o más de polímero, preferiblemente más de 454 kg/h, más preferiblemente más de 4540 kg/h, incluso más preferiblemente más de 11.300 kg/h, aún más preferiblemente más de 15.900 kg/h, aún más preferiblemente más de 22.700 kg/h y lo más preferiblemente de más de 29.000 kg/h hasta más de 45.400 kg/h.

Otro sistema ilustrativo de reactor de polimerización de lecho fluidizado es un sistema de recirculación que incluye un elevador rápido, una bajante y una bomba de recirculación. En este tipo de sistema, el producto de polimerización es primariamente formado en el elevador rápido, pero continúa formándose por todo el sistema. Partículas de polímero formadas en el elevador rápido pueden pasar a través de una tubería hasta una lumbrera de entrada superior de la bajante. Las partículas de polímero se reúnen en la bajante, donde se mueven hacia abajo en un lecho móvil denso y lento. El lecho formado en la bajante se puede considerar un lecho fluidizado.

#### Otros tipos de sistemas de lecho

Masas de movimiento más lento de partículas, aunque consideradas "fluidizadas" para los presentes propósitos, son denominadas también en la técnica "lechos móviles". Los lechos móviles incluyen partículas en cosas tales como depósitos de flujo de masa, bajantes, etc., donde se mueven sólidos lentamente a través de un vaso.

Sistemas de lecho removido, aunque considerados "fluidizados" para los presentes propósitos, incluyen lechos removidos o agitados de otro modo por un miembro tal como una pala o empujador que rota o se mueve a través del lecho (por ejemplo, reactor de lecho removido, mezclador, etc.). Otros tipos de sistemas de lecho removido pueden estar formados por un tambor de rotación (por ejemplo, con o sin deflectores internos para potenciar la mezcla), un vaso que se mueve a modo de balancín, agitación que incluye vibraciones ultrasónicas aplicadas a las partículas o a su contenedor, etc.

Los métodos descritos aquí pueden ser útiles en un sistema de polimerización en fase líquida, tal como un sistema de reactor de lodo, suspensión o disolución. El sistema de polimerización en fase líquida puede comprender generalmente un vaso de reactor al cual se añade una composición catalizadora, ya sea individualmente o como una mezcla combinada antes de la adición al vaso de reactor. El vaso de reactor típicamente contiene un medio líquido de reacción para disolver y/o suspender la poliolefina. El medio líquido de reacción puede consistir en un monómero

bruto líquido de un hidrocarburo inerte líquido que es no reactivo bajo las condiciones de polimerización empleadas. Aunque un tal hidrocarburo inerte líquido no necesita funcionar como un solvente para la composición catalizadora o para el polímero obtenido mediante el proceso, sirve normalmente como solvente para los monómeros empleados en la polimerización. Entre los hidrocarburos inertes líquidos adecuados para este propósito están isobutano, isopentano, hexano, ciclohexano, heptano, benceno, tolueno y similares. Sistemas de polimerización de lodo o disolución pueden utilizar presiones subatmosféricas y superatmosféricas y temperaturas en el intervalo de 40 °C a 300 °C. Un sistema útil de polimerización en fase líquida se describe en la patente de EE.UU. n° 3.324.095.

#### Fluidos

Los sistemas y los métodos de reactor descritos aquí se pueden usar en conexión con líquidos y/o gases que tienen un intervalo amplio de propiedades de fluido, tales como un amplio intervalo de viscosidades, densidades y/o constantes dieléctricas (siendo considerada cada tal propiedad independiente o colectivamente como para dos o más de ellas). Por ejemplo, los fluidos líquidos pueden generalmente tener viscosidades que varían de 0,1 cP a 100.000 cP, y/o pueden tener densidades que varían de 0,0005 g/cm<sup>3</sup> a 20 g/cm<sup>3</sup> y/o pueden tener una constante dieléctrica que varía de 1 a 100. En muchas realizaciones el material bruto es un fluido gaseoso. Los fluidos gaseosos pueden, por ejemplo, generalmente tener viscosidades que varían de 0,001 a 0,1 cP, y/o tener densidades que varían de 0,0005 a 0,1 g/cm<sup>3</sup> y/o pueden tener una constante dieléctrica que varía de 1 a 1,1.

El material bruto puede incluir elementos gaseosos (por ejemplo, N<sub>2</sub> gaseoso, H<sub>2</sub> gaseoso, O<sub>2</sub> gaseoso) relativamente puros. Otros componentes pueden incluir compuestos líquidos, sólidos o gaseosos (por ejemplo, catalizadores líquidos o sólidos, monómeros gaseosos) relativamente puros. Los diversos sistemas también pueden incluir mezclas de una sola fase o de múltiples fases de gases, sólidos y/o líquidos, incluyendo por ejemplo: mezclas de dos fases de sólidos y gases (por ejemplo, sistemas de lecho fluidizado), mezclas de gases con un único tipo de partícula, mezclas de gases con diferentes tipos de partículas (por ejemplo, partículas de polímero y de catalizador); y/o mezclas de tres fases de gases, líquidos y sólidos (por ejemplo, lecho fluidizado con catalizador líquido añadido o compuesto de monómero líquido u otro líquido). Se describen aquí ejemplos particulares de fluidos preferidos, incluyendo en la discusión posterior con relación a aplicaciones preferidas de los métodos y dispositivos de la invención.

#### Hidrógeno

En algunas realizaciones, la cantidad de hidrógeno suministrada al sistema de reactor mantiene en el sistema de reactor de lecho fluidizado una proporción molar hidrógeno/monómero en el intervalo de 0 a 0,5 mol/mol. En otras realizaciones, se suministra hidrógeno al reactor para mantener en el sistema de reactor de lecho fluidizado una proporción molar hidrógeno/monómero en el intervalo de 0 y 0,25 mol/mol, entre 0 y 0,1 mol/mol y en el intervalo de 0 y 0,05 mol/mol. En realizaciones preferidas, el hidrógeno se suministra al sistema de reactor para mantener en el sistema de reactor de lecho fluidizado una proporción molar hidrógeno/monómero en el intervalo de 0 y 0,01 mol/mol. En algunas realizaciones, se introduce hidrógeno en el sistema de reactor a un ritmo suficiente para mantener en el sistema de reactor una proporción molar hidrógeno/monómero en el intervalo de 0,0001 a 0,01 mol/mol, o en el intervalo de 0,005 a 0,01 mol/mol, o en el intervalo de 0,01 a 0,01 mol/mol.

El ritmo de suministro del hidrógeno se puede establecer para aproximadamente una predeterminada proporción molar en el ritmo de suministro de un monómero. Por ejemplo, el ritmo de suministro del hidrógeno se puede establecer, o puede variar con el ritmo de suministro del monómero, para mantener la proporción predeterminada de ritmo de suministro del hidrógeno y ritmo de suministro del monómero.

En un enfoque, se puede añadir hidrógeno a un ritmo que mantiene el cambio en el índice de flujo igual a aproximadamente cero. Esto típicamente conlleva suministro de algo de hidrógeno al sistema de reactor, pero puede incluir a veces un ritmo de suministro de hidrógeno cero.

En otros enfoques, se puede añadir hidrógeno a un ritmo que mantenga un cambio positivo o negativo en el índice de fluido. En algunas realizaciones, se puede añadir hidrógeno a un ritmo que mantenga el cambio en el índice de flujo menor que o igual a 2 dg/min, o menor que o igual a 1 dg/min, o menor que o igual a 0,5 dg/min, o menor que o igual a 0,2 dg/min.

En algunas realizaciones, el valor absoluto del cambio en el índice de flujo es menor que o igual a 2 dg/min, o menor que o igual a 1 dg/min, o menor que o igual a 0,5 dg/min, o menor que o igual a 0,2 dg/min.

En enfoques preferidos, la cantidad de hidrógeno añadida es suficientemente pequeña para tener un efecto despreciable en la productividad del catalizador.

Los expertos en la técnica apreciarán que el proceso de reacción, aunque sea típicamente muy estable, puede variar de vez en cuando como resultado de diversos factores que incluyen presencia de impurezas, incrustaciones, variaciones en los ritmos de suministro de otros compuestos, etc. Para verificar que el cambio en el índice de flujo está siendo mantenido en el valor deseado, el cambio en el índice de flujo se puede monitorizar y se pueden hacer



ajustes en el ritmo de suministro del hidrógeno. En un enfoque, el índice de flujo de una muestra del polímero según es extraído del sistema de reactor, y el índice de flujo de una muestra del polímero procesado, se pueden medir y usar para determinar el cambio en el índice de flujo. Cualesquiera ajustes en el caudal del hidrógeno se pueden hacer en base al cambio en el índice de flujo. Por ejemplo, si el cambio negativo en el índice de flujo es menor que el deseado, el ritmo de suministro del hidrógeno se puede aumentar. Y a la inversa, si el cambio negativo en el índice de flujo es más del deseado, el ritmo de suministro del hidrógeno se puede disminuir. En realizaciones preferidas, periódicamente es determinado el cambio en el índice de flujo y es ajustado el ritmo de suministro del hidrógeno. El periodo puede ser cualquier periodo adecuado, incluyendo cada hora, varias veces al día, diariamente, etc. El periodo puede también ser irregular.

#### 10 Catalizadores

El uso de catalizadores y sistemas de catalizador incluye catalizadores con base de cromo, catalizadores con base de óxido de cromo y catalizadores con base de óxido de cromo reducido.

15 Se desea que todo sistema de catalizador rinda bien durante una operación de alto rendimiento en el espacio-tiempo (es decir, una operación que maximiza los polímeros producidos por unidad de tiempo de reactor y espacio de reactor), produciendo la mayor cantidad de polietileno posible con alta actividad catalizadora en un tiempo más corto de residencia. Los catalizadores de óxido de cromo poseen productividad y actividad adecuadas, pero los polietilenos producidos a través de su uso son menos que óptimos para un cierto número de aplicaciones en las que se desea alto peso molecular, amplia distribución del peso molecular y, de manera opcional, la presencia de algún grado de bimodalidad de la distribución del peso molecular.

20 Un catalizador con base de óxido de cromo reducido con un agente reductor tendrá ciertas propiedades basadas en la proporción agente reductor/cromo. Los equivalentes presentados indicados aquí son siempre la proporción reactivo/cromo. En una realización preferida, un catalizador con base de óxido de cromo usado para aplicaciones de poliolefinas, por ejemplo polietileno, incluye óxido de cromo reaccionado sobre sílice reducido a continuación con DEALE. Este tipo de catalizador proporciona un polietileno con una amplia distribución de peso molecular.

25 En general, el catalizador con CrOx reducido con DEALE se usa para fabricar polietileno con amplia distribución de peso molecular. De este modo, la proporción DEALE/Cr del catalizador en conjunción con las condiciones de funcionamiento de la polimerización definen las características del producto y el ritmo de producción.

30 Información sobre éste y otros tipos de catalizadores así como características de los productos de polímero formados se encuentran en la patente de EE.UU. nº 6.989.344. Algunos métodos de preparación para catalizadores con base de óxido de cromo se describen en la patente de EE.UU. nº 6.989.344.

#### 35 Condiciones de funcionamiento

40 Las condiciones de funcionamiento del reactor y de otros sistemas no son estrechamente críticas para la invención en algunas realizaciones. Aunque se han proporcionado anteriormente condiciones generales de funcionamiento para sistemas de reactor de polimerización de lecho fluidizado, los sistemas de lecho fluidizado y no fluidizado pueden tener, además de las enumeradas anteriormente, condiciones de proceso ampliamente variables, tales como temperatura, presión y caudal del fluido.

45 Las condiciones de funcionamiento del reactor y de otros sistemas son críticas para la invención en otras realizaciones. Por ejemplo, temperaturas más altas de funcionamiento tienen generalmente como resultado un ritmo más alto de producción. Por lo tanto, un aspecto de la siguiente invención usa una alta temperatura de funcionamiento con el fin de obtener un ritmo alto de producción. Se puede seleccionar un catalizador para producir un producto deseado a la temperatura óptima seleccionada. Aumentar las proporciones de DEALE para cromo en la preparación catalizadora conduce a polímeros de inferior peso molecular bajo condiciones constantes de reacción. La cantidad de hidrógeno añadida al sistema se selecciona como aquí se establece.

50 Como se mencionó anteriormente, realizaciones preferidas funcionan a una temperatura óptima para maximizar el ritmo de producción y/o obtener aproximadamente un objetivo de peso molecular y de distribución de peso molecular del polímero. La temperatura óptima de funcionamiento, por supuesto, es un término relativo, ya que la temperatura en diversos puntos del sistema de reactor será diferente. Por lo tanto, la temperatura óptima de funcionamiento se puede basar en la temperatura en el lecho fluidizado, en una corriente de reciclaje (antes o después del intercambiador de calor), etc. La temperatura óptima de funcionamiento se puede también basar en una media de temperaturas preferidas en diversos puntos del sistema. Las consideraciones al seleccionar la temperatura óptima incluyen funcionalidad del catalizador a una temperatura dada, el punto de fusión del producto de polímero, etc. En realizaciones generalmente preferidas, la temperatura óptima caerá dentro de los intervalos anteriormente proporcionados.

#### 60 Unidad(es) de computación

Con referencia a la figura 1, una unidad 50 de computación puede controlar diversos aspectos del sistema de reactor, automáticamente y/o dirigida por un usuario. La unidad 50 de computación puede ser un simple dispositivo de monitorización que genera una señal de control de proceso en base a una señal entrante de otro componente del sistema o de un usuario. Se contemplan también unidades más complejas de computación, tales como sistemas informatizados. La unidad 50 de computación se puede acoplar a otros componentes del sistema tales como controladores de proceso, medidores de flujo en las diversas tuberías de suministro y de salida, dispositivos para indexar y analizador 121 de gas.

En realizaciones preferidas, uno o más módulos de circuito de la unidad 50 de computación puede/n ser implementado/s y realizado/s como un circuito integrado específico de aplicación (ASIC). Porciones del procesamiento se pueden también realizar en equipo lógico informático en conjunción con circuitería apropiada y/o un sistema de alojamiento de computación.

Como se hizo observar anteriormente, el caudal de hidrógeno añadido al sistema puede depender de un caudal o de un ritmo de suministro molar de otro componente, tal como el monómero. La unidad 50 de computación puede de este modo controlar automáticamente el ritmo de suministro del hidrógeno añadido al sistema. En una realización, y como se muestra en la figura 1, la unidad 50 de computación se puede acoplar a un medidor 51 de flujo en la tubería 111 de suministro de monómero. La unidad de computación recibe una señal del medidor 51 de flujo indicativa de un caudal de monómero pasando a través de tubería 111. La unidad de computación calcula entonces el apropiado ritmo de suministro volumétrico, molar, etc. de monómero o componente de él, calcula la cantidad apropiada de hidrógeno que añadir al sistema y ajusta el caudal de hidrógeno mediante la válvula 154 de control de flujo a medida que cambia el ritmo de suministro de monómero.

En otro aspecto de la presente invención, la unidad 50 de computación puede recibir una medición de índice de flujo, o derivadas de ellas, para el polímero saliente del sistema. La medición, o derivada de ella, se puede recibir directamente de un dispositivo 162 para indexar o recibir mediante entrada de usuario, o de ambos. La unidad de computación puede entonces computar una cantidad de hidrógeno para añadir al sistema en base a las mediciones de índice de flujo, o derivadas de ella.

De manera similar, la unidad 50 de computación puede recibir mediciones de índice de flujo, o derivadas de ellas, del polímero saliente del sistema y del polímero procesado. La medición, o derivada de ella, se puede recibir directamente de un dispositivo 162 para indexar o recibir mediante entrada de usuario, o de ambos. La unidad de computación puede entonces computar una cantidad de hidrógeno para añadir al sistema en base a las mediciones de índice de flujo, o derivadas de ella.

#### Productos

Poliolefinas que se pueden producir incluyen, pero no están limitadas a, las hechas de monómeros de olefina tales como etileno y monómeros lineales o ramificados de alfa-olefinas superiores que contienen de 3 a 20 átomos de carbono. Se pueden hacer homopolímeros o interpolímeros de etileno y tales monómeros de alfa-olefinas superiores, con densidades que varían de 0,90 a 0,965. Adecuados monómeros de alfa-olefinas superiores incluyen, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno y 3,5,5-trimetil-1-hexeno. Poliolefinas específicas que se pueden hacer de acuerdo con la invención incluyen, por ejemplo, polietileno de alta densidad, polietileno de densidad media (incluyendo copolímeros etileno-buteno y copolímeros etileno-hexeno), homopolietileno y polipropileno.

#### Procesamiento posterior a la reacción

El procesamiento posterior a la reacción puede incluir la formación en pastillas del polímero creado en el sistema de reactor. Tales procesos de formación en pastillas, conocidos en la técnica, incluyen extrudir el polímero crudo a través de una abertura estrecha, tras lo cual el polímero extrudido se corta en pastillas. El polímero se debe calentar para facilitar la extrusión. Antes de la extrusión, se deben añadir aditivos al polímero.

En algunas realizaciones, el polímero se procesa para formar hebras extrudidas. En otras realizaciones, los gránulos de polímero son comprimidos en un bloque mayor compuesto. Los expertos en la técnica apreciarán que se pueden realizar otras formas de procesamiento posterior a la reacción.

#### Mediciones de índice de fusión y flujo

El índice de flujo es una medida de la facilidad de flujo del fundido de un polímero termoplástico. Se define como el peso del polímero en gramos que fluye en 10 minutos a través de una capilaridad de diámetro y longitud específicos mediante una presión aplicada mediante pesos gravimétricos alternativos prescritos para temperaturas alternativas prescritas. El índice de flujo es una medida indirecta de peso molecular, correspondiendo alto índice de flujo a bajo peso molecular.

El índice de flujo está relacionado con el índice de fusión. El índice de fusión es también indicativo del peso

molecular del polímero examinado.

Para polietilenos, el índice de fusión ( $I_2$ ) se puede determinar bajo ASTM D-1238, Condition FR-190/2.16. El caudal de fusión ( $I_5$ ) se puede determinar bajo ASTM D-1238, Condition FR-190/5.0. El índice de flujo ( $I_{21}$ ) se puede determinar bajo ASTM D-1238, Condition FR-190/21.6.

Los exámenes de los índices de flujo y de fusión se pueden ejecutar usando un dispositivo comercial 162 para indexar (véase la figura 1). Dispositivos ilustrativos para indexar son modelos de dispositivos para indexar MP200 y MP600 de Tinius Olsen, Inc., 1065 Easton Road, PO Box 1009, Horsham, PA 19044-8009, EE.UU..

Se pueden usar proporciones entre dos valores de índice de flujo para un material en pesos gravimétricos diferentes como una medida para la amplitud de la distribución del peso molecular.

Se debe tener en mente que diversos pasos realizados en la metodología aquí presentada se pueden realizar en cualquier combinación en cada una de las diversas combinaciones y permutaciones de la presente invención.

### Ejemplos

Se debe comprender que aunque la invención ha sido descrita en conjunción con las realizaciones específicas de ella, la descripción precedente pretende ilustrar y no limitar el alcance de la invención. Otros aspectos, ventajas y modificaciones resultarán evidentes para los expertos en la técnica a la que atañe la invención.

Por lo tanto, los siguientes ejemplos son expuestos como para proporcionar a los expertos en la técnica una divulgación y descripción completas y no pretenden limitar el alcance de lo que los inventores consideran su invención.

#### Preparación del catalizador

Ciertos catalizadores empleados en los ejemplos, específicamente los que usan cromo 957HS en un soporte de sílice, fueron preparados a escala comercial como sigue. Aproximadamente 408,2 g de un soporte de sílice porosa que contiene un porcentaje de peso de acetato de cromo de 2,5, que asciende a aproximadamente 0,5 % de contenido de Cr (cromo sobre sílice Grade Sylopol 957HS, producido por la división Davison Catalyst de W. R. Grace and Co.) que tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 40 micrómetros y un área de superficie de aproximadamente 300 metros cuadrados por gramo fueron cargados a un vaso de calentamiento de lecho fluidizado. Allí fue calentado lentamente a un ritmo de aproximadamente 50 °C por hora bajo nitrógeno seco hasta 325 °C y mantenido a esa temperatura aproximadamente durante 2 horas. La corriente de nitrógeno fue sustituida entonces por una corriente de aire seco y la composición de catalizador fue calentada lentamente, a un ritmo de aproximadamente 50 °C por hora, hasta 600 °C, temperatura en que estuvo activada durante aproximadamente 6 horas. El catalizador activado fue entonces enfriado con aire seco (a temperatura ambiente) hasta aproximadamente 300 °C y enfriado adicionalmente desde 300 °C hasta temperatura ambiente con nitrógeno seco (a temperatura ambiente). El polvo enfriado resultante fue almacenado en atmósfera de nitrógeno hasta ser tratado con un agente reductor como se describe posteriormente.

Preparación de catalizador de óxido de cromo en soporte C35300MS: En un vaso de calentamiento de lecho fluidizado se cargó aproximadamente 1 kg de un soporte poroso de sílice que contenía aproximadamente 5 %p de acetato de cromo (cromo de grado C35300MS sobre sílice, producido por PQ Corporation que tiene una oficina de ventas en Malvern, Pennsylvania, EE.UU.), que ascendía a aproximadamente 1 %p del contenido en cromo, que tenía un tamaño de partícula de aproximadamente 90 micrómetros y un área superficial de aproximadamente 500 m<sup>2</sup>/g. Allí se calentó lentamente a un ritmo de aproximadamente 50 °C por hora bajo nitrógeno seco a hasta 200 °C y se mantuvo a esa temperatura durante aproximadamente 2 horas. La corriente de nitrógeno se sustituyó entonces por una corriente de aire seco y la composición de catalizador se calentó lentamente a un ritmo de aproximadamente 50 °C por hora hasta 600 °C, momento en el cual fue activado durante aproximadamente 6 horas. El catalizador activado se enfrió entonces con aire seco (a temperatura ambiente) hasta aproximadamente 300 °C y se enfrió adicionalmente desde 300 °C hasta temperatura ambiente con nitrógeno seco (a temperatura ambiente). El polvo enfriado resultante se almacenó en atmósfera de nitrógeno hasta ser tratado con un agente reductor como se describe posteriormente.

El catalizador A está hecho en 957HS y el catalizador B está hecho en C35300MS. El material activado preparado anteriormente estaba colocado en un mezclador vertical de catalizador con un agitador helicoidal de lazo bajo una atmósfera inerte. Se añadió disolvente de hexano o de isopentano desgasificado y seco para suspender adecuadamente el catalizador soportado. Se cargaron aproximadamente 7,1 litros de disolvente por kilogramo de soporte. DEALE, disponible en Akzo Nobel, que tiene una oficina de ventas en Chicago, Illinois, EE.UU., y obtenido como una disolución al 25 %p en isopentano o hexano, se añadió entonces a la superficie del lodo de catalizador a lo largo de un periodo de 40 minutos para obtener una cantidad seleccionada de DEALE. La mezcla se agitó a un ritmo de agitación seleccionado a una temperatura de aproximadamente 45 °C durante el tiempo seleccionado de adición. La mezcla se agitó adicionalmente a un ritmo controlado durante 2 horas aproximadamente. Entonces el

disolvente fue retirado substancialmente mediante secado a una temperatura de camisa de aproximadamente 70 °C y ligeramente por encima de la presión atmosférica por aproximadamente de 14 a 18 horas. El polvo seco, de libre fluir, se almacenó entonces bajo nitrógeno hasta su uso. Información sobre los catalizadores producidos mediante este método se encuentra en la patente de EE.UU. n° 6.989.344.

5

#### Procedimiento general de polimerización

Se ejecutaron ejemplos continuamente en un reactor de lecho fluidizado de 35,5 cm de diámetro. El gas cíclico circuló a través del reactor y el calor de reacción se retiró en un intercambiador de calor. Se introdujo continuamente polvo de catalizador dentro del lecho fluidizado. Se suministraron monómeros, hidrógeno y oxígeno dentro de la canalización de gas cíclico. El producto fue transferido, de una manera intermitente dentro de una cámara de producto, despresurizado, brevemente desgasificado, y entonces descargado dentro de un tambor. El tambor contiene butilhidroxitolueno, un estabilizador antioxidante, como un estabilizador de almacenamiento temporal, y fue tratado con una corriente de nitrógeno húmedo. Ciertas condiciones en el reactor de lecho fluidizado fueron mantenidas con un valor constante o en un intervalo estrecho. La presión parcial de etileno fue de aproximadamente 1380 kPa. La proporción molar gaseosa H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> en el gas cíclico se varió. La presión total en el reactor fue de 2482 - 2689 kPa. La velocidad superficial gaseosa dentro del lecho fluidizado fue de 0,52 - 0,61 m/s. Las reacciones fueron ejecutadas de una manera similar a la encontrada en la solicitud de patente de EE.UU. n° 6.989.344, que se incorpora aquí por referencia.

20

Los resultados para los ejemplos se muestran en la tabla 1. Los detalles de cada ejemplo se presentan posteriormente.

Tabla 1

Ejemplo	Catalizador			Condiciones de proceso						Producto		
		Carga de Cr (%p)	DEALE (%p)	Temperatura de reactor (°C)	H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> (proporción molar gaseosa)	C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> (proporción molar gaseosa)	Oxígeno (ppb)	STY (g/s/m <sup>3</sup> )	Ritmo de producción (Kg/h)	Índice de flujo granular (dg/min)	Índice de flujo extrudido (dg/min)	Densidad (g/cc)
1	A	0,5	4,9	101,0	0,050	0,0090	20,2	34,04	28,44	18,3	12,2	0,9484
2	A	0,5	4,9	104,0	0,000	0,0078	60,1	35,82	31,66	11,1	9,8	0,9491
3	B	0,9	7,2	98,2	0,040	0,0100	25,1	37,78	32,43	12,1	8,6	0,9445
4	B	0,9	7,2	98,2	0,007	0,0100	25,1	36,31	31,57	7,4	5,9	0,9428
5	B	0,9	7,2	98,2	0,000	0,0100	25,1	37,07	31,75	5,0	5,1	0,9431

25

El ejemplo 1 muestra el índice de flujo del polímero hecho con un catalizador A bajo ciertas condiciones de reacción establecidas que contiene una proporción fijada hidrógeno/etileno. La distribución del tamaño de partícula del polímero y el índice de flujo para diversos tamaños de partícula se ilustran en la figura 2. El índice de flujo del producto granular de reacción es considerablemente más alto que para el polímero que ha sido extrudido. Como se muestra en la figura 2, una comparación del índice de flujo del polímero granular con el índice de flujo de las porciones fraccionadas de tamaño de este polímero extrudido muestra que todas las fracciones muestran un cambio significativo en el índice de flujo. También se puede ver que hay una variación significativa en el índice de flujo de los polímeros frente a tamaño de polímero. Las partículas de polímero de mayor tamaño tienen valores de índice de flujo inferiores a los encontrados en las partículas más pequeñas.

35

El ejemplo 2 muestra el índice de flujo del polímero hecho con un catalizador A bajo ciertas condiciones de reacción establecidas que no contiene hidrógeno; la temperatura de reactor y los niveles de oxígeno se han aumentado para mantener el índice de flujo del producto. La distribución del tamaño de partícula del polímero y su índice de flujo para diversos tamaños de partícula se ilustran también en la figura 2. En este ejemplo se puede ver que los índices de flujo del polímero granular y del extrudido son muy similares. Esto es verdad para el material bruto y las porciones

40

fraccionadas de tamaño del polímero, como se ilustra en la figura 2. Además, la variación en el índice de flujo del polímero frente al tamaño de partícula de polímero se reduce significativamente, produciendo un polímero más uniforme.

- 5 El ejemplo 3 muestra el índice de flujo de un polímero hecho con un catalizador B bajo ciertas condiciones de reacción establecidas con una proporción hidrógeno/etileno de 0,04. La distribución del tamaño de partícula del polímero y el índice de flujo para diversos tamaños de partícula se ilustran en la figura 3. El índice de flujo del producto granular de reacción es considerablemente más alto comparado con el del polímero que ha sido extrudido. Se puede ver también que hay una variación significativa en el índice de flujo de los polímeros frente al tamaño de partícula del polímero. Las partículas de polímero de mayor tamaño tienen valores de índice de flujo inferiores a los encontrados en las partículas más pequeñas.

- 15 El ejemplo 4 muestra el índice de flujo de un polímero hecho con un catalizador B bajo ciertas condiciones de reacción que contiene una proporción inferior hidrógeno/etileno de 0,007. La distribución del tamaño de partícula del polímero y su índice de flujo para diversos tamaños de partícula se ilustran en la figura 4. El índice de flujo del producto granular de reacción es ahora sólo ligeramente más alto comparado con el del polímero que ha sido extrudido. Se puede ver también que se reduce la variación en el índice de flujo de los polímeros frente al tamaño de partícula de polímero, como se muestra en la figura 4.

- 20 El ejemplo 5 muestra el índice de flujo de un polímero hecho con un catalizador B bajo ciertas condiciones de reacción que no contiene hidrógeno. La distribución del tamaño de partícula del polímero y el índice de flujo para diversos tamaños de partícula se ilustran en la figura 5. El índice de flujo del producto granular de reacción es ahora aproximadamente el mismo comparado con el del polímero que ha sido extrudido. El cambio de valores en el índice de flujo entre el polímero granular y el extrudido ha sido virtualmente eliminado. Se puede ver también que se reduce incluso adicionalmente la variación en el índice de flujo de los polímeros frente al tamaño de partícula de polímero, como se muestra en la figura 5.

- 30 Estos resultados muestran que a través de la elección de proporciones de hidrógeno/etileno es posible controlar el cambio visto en valores de índice de flujo entre polímeros granular y extrudido. El índice de flujo de polímero frente a tamaño de partícula de polímero puede ser también controlado.

- 35 Sólo ciertos intervalos se describen aquí explícitamente. Sin embargo, intervalos desde cualquier límite inferior se pueden combinar con cualquier límite superior para enunciar un intervalo no explícitamente enunciado, así como intervalos desde cualquier límite inferior se pueden combinar con cualquier otro límite inferior para enunciar un intervalo no explícitamente enunciado, y de la misma manera, intervalos desde cualquier límite superior se pueden combinar con cualquier otro límite superior para enunciar un intervalo no explícitamente enunciado. Adicionalmente, dentro de un intervalo se incluye todo punto o valor individual entre sus puntos extremos aunque no se enuncie explícitamente. De este modo, todo punto o valor individual puede servir como su propio límite inferior o superior combinado con cualquier otro punto o valor individual o cualquier otro límite inferior o superior para enunciar un intervalo no explícitamente enunciado.

40

## REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un polímero, que comprende:
- 5 introducción de un catalizador con base de cromo en un sistema de reactor en fase gaseosa,  
 introducción de hidrógeno al sistema de reactor,  
 contacto de un monómero gaseoso con el catalizador en el sistema de reactor para formar un polímero,  
 10 extracción de un polímero del sistema de reactor, donde el polímero extraído tiene un primer índice de flujo,  
 procesamiento del polímero extraído, donde el polímero procesado tiene un segundo índice de flujo, y  
 15 determinación del cambio en el índice de flujo, donde el cambio en el índice de flujo es la diferencia entre el segundo índice de flujo y el primer índice de flujo;
- en el que la cantidad de hidrógeno introducida dentro del sistema de reactor es ajustada para manipular el cambio en el índice de flujo.
- 20 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador con base de cromo es un catalizador con base de óxido de cromo que ha sido reducido con etóxido de dietilaluminio (DEALE).
3. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el hidrógeno se añade en una proporción que mantiene el cambio en el índice de flujo igual a cero.
- 25 4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el hidrógeno se añade en una proporción que mantiene un cambio positivo en el índice de flujo.
- 30 5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el hidrógeno se añade en una proporción que mantiene un cambio negativo en el índice de flujo.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que procesar el polímero extraído incluye la formación en pastillas del polímero extraído.
- 35 7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el hidrógeno se introduce en el sistema de reactor a un ritmo suficiente para mantener en el sistema de reactor una proporción molar hidrógeno/monómero en el intervalo de cero a 0,5 mol/mol.
- 40 8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el hidrógeno se introduce en el sistema de reactor a un ritmo suficiente para mantener en el sistema de reactor una proporción molar hidrógeno/monómero en el intervalo de cero a 0,01 mol/mol.
- 45 9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el hidrógeno se introduce en el sistema de reactor a un ritmo suficiente para mantener en el sistema de reactor una proporción molar hidrógeno/monómero en el intervalo de 0,0001 a 0,01 mol/mol.
10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, comprendiendo adicionalmente el contacto de uno o más comonómeros con el catalizador en el sistema de reacción.
- 50 11. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el hidrógeno se añade al sistema de reactor a un ritmo tal que el cambio en el índice de flujo es menor que 2 dg/min.
12. Un método para producir un polímero, que comprende:
- 55 selección de un catalizador con base de óxido cromo que ha sido reducido con etóxido de dietilaluminio (DEALE) que produce un producto de polímero que tiene un índice deseado de flujo de producto en condiciones seleccionadas de reacción;
- 60 adición del catalizador a un sistema de polimerización;
- adición de hidrógeno y etileno al sistema de polimerización en una proporción molar gaseosa hidrógeno/etileno de 0,01 o menor; y
- 65 contacto del etileno con el catalizador para producir un polímero granular que tiene el mismo índice de flujo que un polímero formado en pastillas formado a partir del polímero granular.

13. El método de acuerdo con la reivindicación 12, que comprende adicionalmente controlar la proporción molar gaseosa hidrógeno/etileno para que esté en el intervalo de 0,0001 a 0,01.
- 5 14. El método de acuerdo con la reivindicación 12, que comprende adicionalmente el uso de adición de oxígeno para manipular el índice de flujo del polímero granular hasta un intervalo deseado mientras que se mantiene la proporción molar gaseosa hidrógeno/etileno en un intervalo de 0 a 0,01.
- 10 15. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, que comprende adicionalmente la selección de una temperatura de reacción que consigue aproximadamente el máximo ritmo de producción de polímero para el sistema de polimerización, y que hace funcionar el sistema de polimerización a aproximadamente la temperatura seleccionada de reacción.
16. Un sistema de reactor de polimerización, que comprende:
- 15 un vaso de reactor;
- un mecanismo para añadir un catalizador con base de cromo al vaso de reactor;
- 20 un mecanismo para añadir un monómero al sistema de reactor, contactando el monómero con el catalizador en el sistema de reactor y formando un polímero;
- un mecanismo para extraer el polímero del sistema de reactor, teniendo el polímero extraído un segundo índice de flujo tras procesamiento adicional;
- 25 un mecanismo para añadir hidrógeno al sistema de reactor a un ritmo seleccionado para tener un efecto definido en el cambio en el índice de flujo, donde el cambio en el índice de flujo es la diferencia entre el segundo índice de flujo y el primer índice de flujo, que comprende una unidad de computación dispuesta para computar la cantidad de hidrógeno que va a ser añadida en base al primer índice de flujo y el segundo índice de flujo.

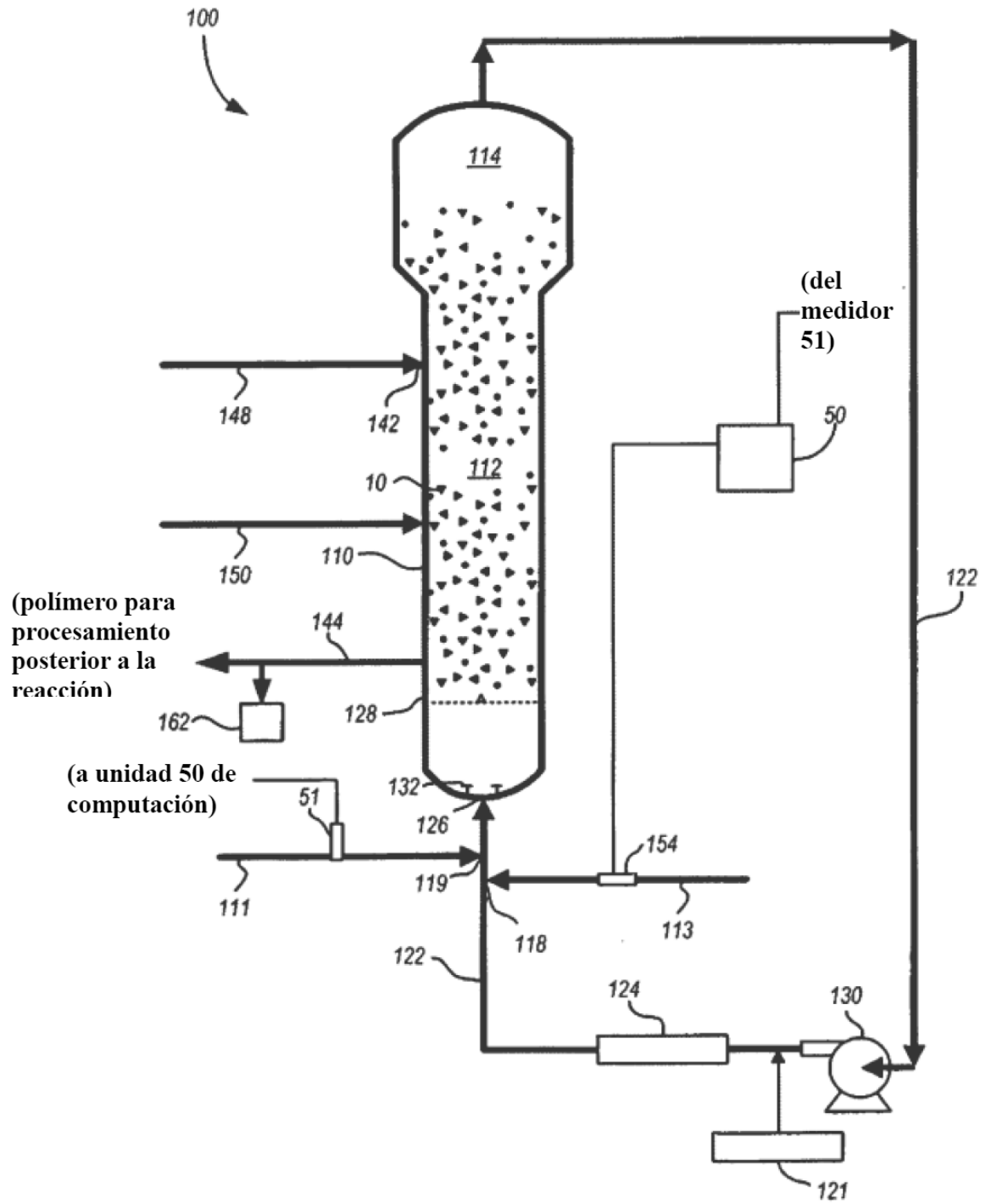


Figura 1



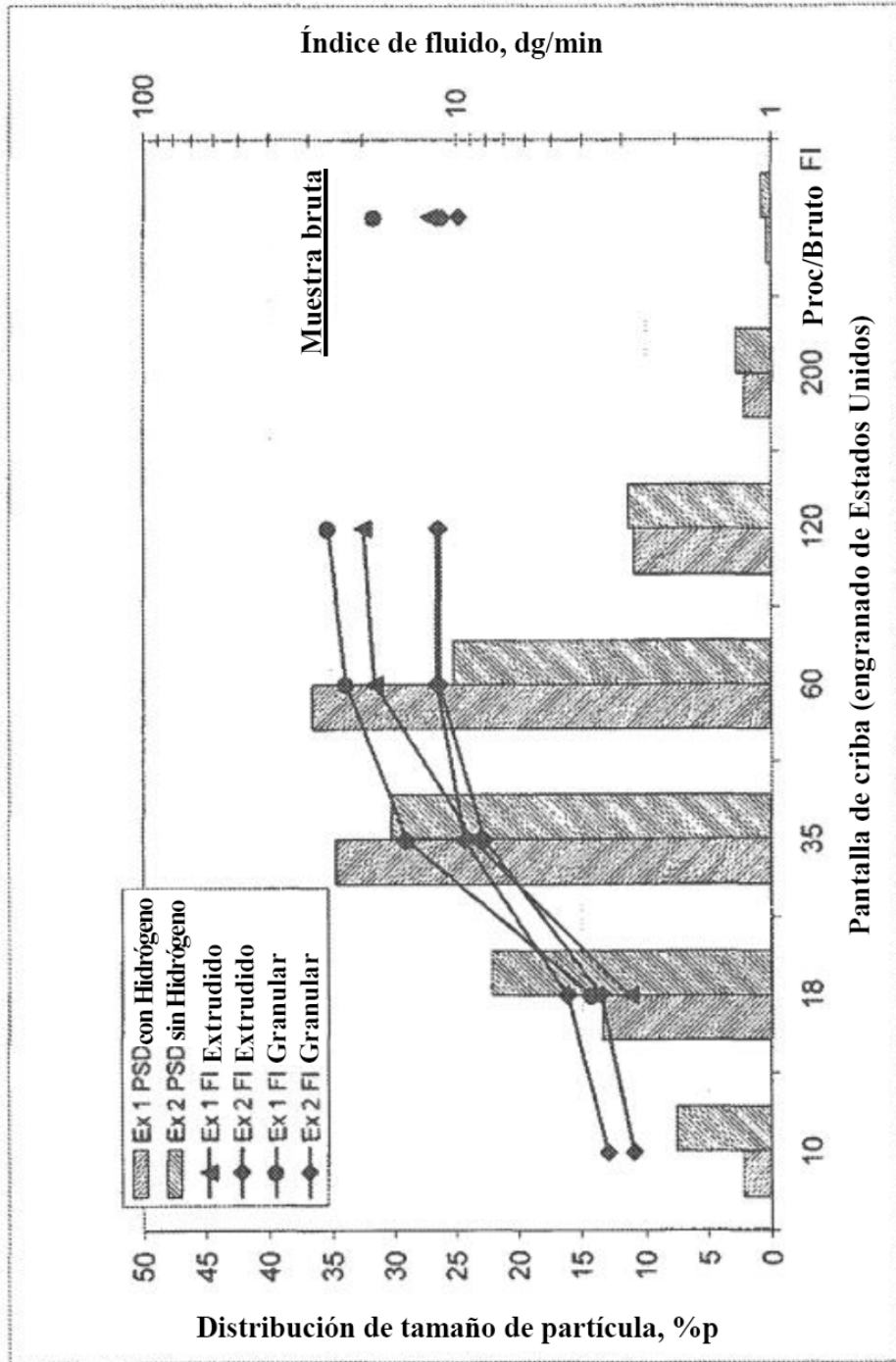


Figura 2

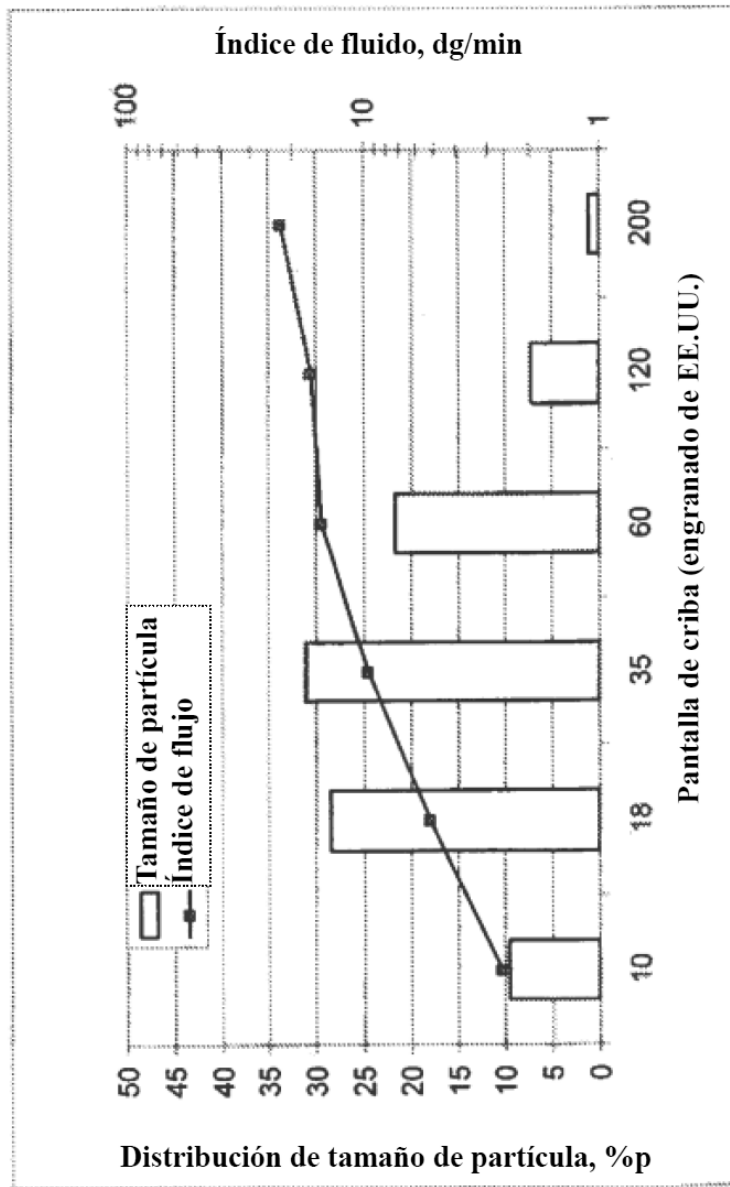


Figura 3

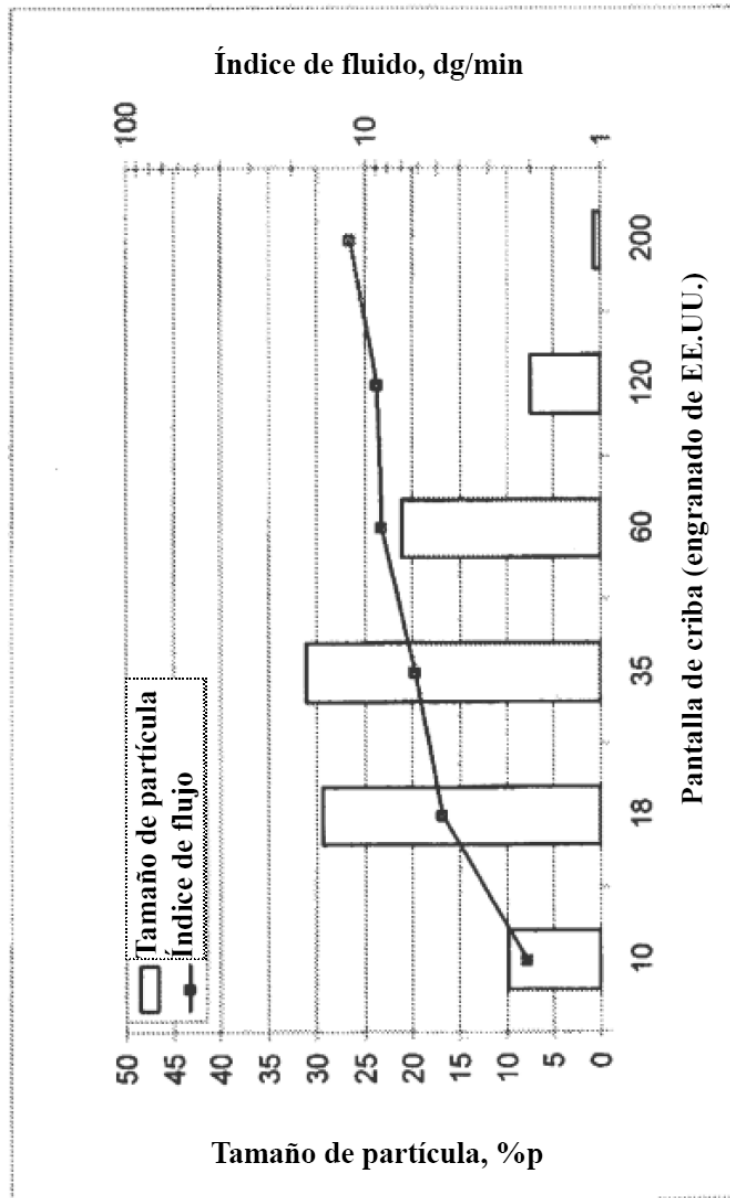


Figura 4

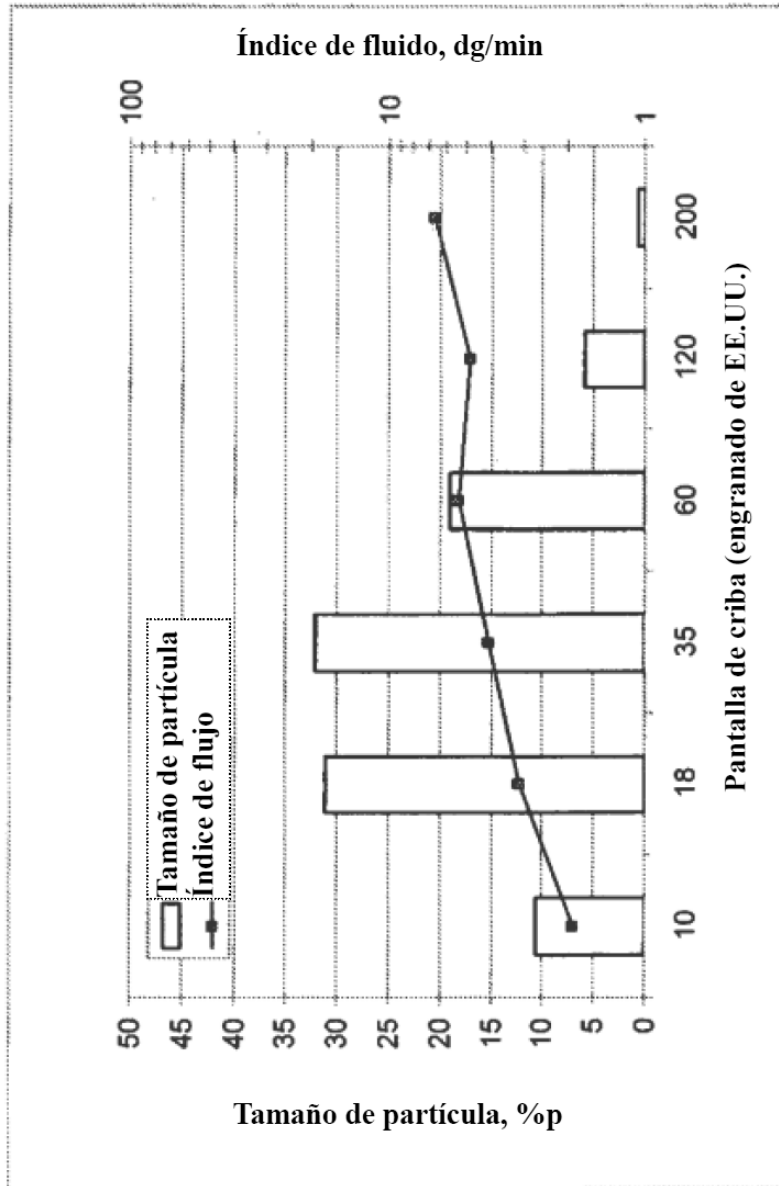


Figura 5