



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 087**

51 Int. Cl.:  
**C08F 10/02** (2006.01)  
**C08F 297/08** (2006.01)  
**C08F 2/12** (2006.01)  
**C08F 2/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08803368 .3**  
96 Fecha de presentación : **29.08.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2185607**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.05.2010**

54 Título: **Proceso de polimerización en suspensión.**

30 Prioridad: **03.09.2007 EP 07253474**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**18.04.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**18.04.2011**

73 Titular/es: **INEOS MANUFACTURING BELGIUM N.V.**  
**Scheldelaan 482**  
**2040 Antwerpen, BE**

72 Inventor/es: **Koch, Benoit;**  
**Marissal, Daniel;**  
**Parisel, Marc y**  
**Walworth, Brent, R.**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 357 087 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

Proceso de polimerización en suspensión

La presente invención se relaciona con polimerización de olefina en reactores para suspensión, y más específicamente en sistemas de múltiples reactores.

- 5 La polimerización en suspensión de olefinas es bien conocida en donde un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina son polimerizados en presencia de un catalizador en un diluyente en el cual el producto polimérico sólido se suspende y transporta.

- 10 La polimerización se lleva a cabo típicamente a temperaturas en el rango de 50 - 125°C y con presiones en el rango de 1 - 100 bares. El catalizador utilizado puede ser cualquier catalizador típicamente utilizado para polimerización de olefinas tal como óxido de cromo, catalizadores de tipo metaloceno o Ziegler-Natta.

- 15 Muchos sistemas de múltiples reactores emplean reactores de bucle, que son de una construcción tubular continua que comprende al menos dos, por ejemplo cuatro, secciones verticales y al menos dos, por ejemplo cuatro secciones horizontales. El calor de polimerización se remueve típicamente utilizando intercambio indirecto con un medio de enfriamiento, preferiblemente agua, en chaquetas que rodean al menos parte del reactor de bucle tubular. El volumen de cada reactor de bucle de un sistema de múltiples reactores puede variar pero está típicamente en el rango de 10 - 200 m<sup>3</sup>, más típicamente 50 - 120 m<sup>3</sup>. Los reactores de bucle empleados en la presente invención son de este tipo genérico.

- 20 Típicamente, en el proceso de polimerización en suspensión por ejemplo del polietileno, la suspensión en el reactor incluirá al polímero en partículas, al(a los) diluyente(s) hidrocarbonado(s), (co)monómero(s), catalizador, terminadores de cadena tales como hidrógeno y otros aditivos para reactores. En particular, la suspensión incluye 20 - 80 por ciento en peso (con base en el peso total de la suspensión) de polímero en partículas y 80 - 20 por ciento en peso (con base en el peso total de la suspensión) de medio de suspensión, donde el medio de suspensión es la suma de todos los componentes fluidos en el reactor e incluirá al diluyente, al monómero de olefina y cualquier aditivo; el diluyente puede ser un diluyente inerte o puede ser un diluyente reactivo en particular un monómero de olefina líquida; donde el principal diluyente es un diluyente inerte, el monómero de olefina incluirá típicamente 2 - 20, preferiblemente 4 - 10 por ciento en peso de la suspensión.

- 30 La suspensión se bombea alrededor de la ruta relativamente lisa del sistema de reacción de bucle sin fin con una velocidad de flujo suficiente para mantener al polímero en suspensión en la suspensión y para mantener una concentración aceptable en la sección transversal y de gradientes de carga de sólidos. Se retira la suspensión del reactor de polimerización que contiene al polímero junto con los reactivos y los hidrocarburos inertes, todos los cuales están constituidos principalmente por diluyente inerte y monómero no reaccionado. La suspensión del producto que contiene polímero y diluyente, y en la mayoría de los casos catalizador, monómero de olefina y comonómero puede ser descargada en forma intermitente o en forma continua, usando opcionalmente dispositivos concentradores tales como hidrociclones o columnas de asentamiento para minimizar la cantidad de fluidos retirados con el polímero. Los reactivos y los hidrocarburos deben ser separados del polímero y recuperados por razones económicas, ambientales y de seguridad, y se conocen en el arte muchos procesos para lograrlo. Estos procesos generalmente involucran despresurización y desvolatilización de la corriente que contiene al polímero después de que ha sido retirada del reactor de polimerización. El diluyente y el monómero que no reaccionaron pueden ser comprimidos nuevamente hasta forma líquida y reciclados nuevamente en el reactor, mientras que el polímero sólido puede ser transferido para procesamiento adicional.

- 35 Una desventaja bien conocida del proceso anterior para separación y reciclaje de los componentes líquidos retirados del reactor con el polímero es que comprimirlos nuevamente hasta forma líquida después de que han sido vaporizados en el proceso de separación requiere de considerable energía. Por lo tanto, para operaciones en un solo reactor, se han propuesto alternativas tales como en WO 99/47251 donde la mayoría de los componentes líquidos retirados con el polímero se separan en un tanque de purga a una temperatura y presión de tal manera que puedan ser condensados nuevamente simplemente por enfriamiento, sin comprimir nuevamente. Los componentes líquidos remanentes no removidos por este proceso se separan en un segundo tanque de venteo que opera a una presión menor, y éstos requieren ser comprimidos nuevamente con el propósito de ser reciclados. La ventaja de este proceso, que se denomina aquí como un proceso "instantáneo a presión media", es que únicamente una pequeña proporción de los componentes líquidos vaporizados requieren ser comprimidos nuevamente con el propósito de ser recondensados.

- 45 Aunque se ha encontrado que el proceso "instantáneo a presión media" anterior es adecuado en polimerizaciones en un solo reactor, depende sin embargo para que sea exitoso de la composición de la suspensión retirada del sistema reactor y de la despresurización. En algunas polimerizaciones se añade hidrógeno a la reacción, y si el contenido del monómero no reaccionado, del hidrógeno y de otros componentes livianos en la suspensión retirados del reactor es muy alto, no será posible llevar en forma instantánea a una temperatura y presión que permitieran tanto la vaporización de una porción sustancial de esos componentes como también la recondensación de los mismos (usando un refrigerante económicamente viable tal como agua) sin compresión. En tal caso aún sería necesario comprimir nuevamente y/o enfriar sustancialmente los componentes vaporizados con el propósito de reciclarlos al reactor.

En polimerizaciones en reactores múltiples, la composición de la suspensión retirada del reactor final depende de muchos factores además de la composición del producto realmente polimerizado en el reactor final: también depende del producto final deseado, y de las condiciones de reacción y de las proporciones relativas de productos en cualquiera de los reactores más arriba. Las condiciones de reacción requeridas en el reactor final son afectadas también por las condiciones de reacción en los reactores más arriba, particularmente el impacto de la productividad de catalizador en los reactores más arriba sobre el potencial promedio de actividad bajo las condiciones de reacción secuencia abajo. Por lo tanto, el control de la composición de la suspensión retirada del reactor final y también las condiciones del proceso asociadas con ella son más complejas que en el caso de un solo reactor. En consecuencia, garantizar que un proceso "instantáneo a presión media" pueda operar sin la necesidad de una nueva compresión del líquido vaporizado en el primer tanque de purga es igualmente más problemático. Hemos encontrado que este es particularmente el caso en polimerizaciones en donde se elabora un polietileno multimodal en al menos dos reactores en serie, con un polímero de alto peso molecular (HMW) siendo elaborado en un reactor y un polímero de bajo peso molecular (LMW) siendo elaborado en otro reactor. Un ejemplo de tal proceso es descrito en WO 05/080457. Sin embargo, hemos encontrado que por medio de un control cuidadoso de las condiciones de reacción en tales casos es posible garantizar que un proceso "instantáneo a presión media" puede ser operado sin la necesidad de comprimir nuevamente el líquido vaporizado en el primer tanque de purga.

Por lo tanto, en un primer aspecto la invención provee un proceso para producir un polietileno multimodal en al menos dos reactores conectados en serie, en los cuales se elabora en suspensión 20 - 80% en peso de un primer polímero en un primer reactor y se elabora en suspensión 80 - 20% en peso de un segundo polímero en un segundo reactor en presencia del primer polímero, y se retira una corriente que contiene el polímero resultante del segundo reactor y se lo transfiere a un tanque de purga que opera a una presión y temperatura de tal manera que se retira de allí al menos 50% en moles del componente no polimérico de la corriente que entra al tanque de purga como vapor, en donde la concentración en la corriente que entra al tanque de purga de los componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50 g/mol,  $C_{\text{livianos}}$  (% en moles), satisface la ecuación  $C_{\text{livianos}} < 7 + 0,07(40 - T_c) + 4,4(P_c - 0,8) - 7(C_{\text{H}_2}/C_{\text{Et}})$  donde  $T_c$  y  $P_c$  son respectivamente la temperatura (en °C) y la presión (MPa g) en el lugar donde se condensa el vapor retirado del tanque de purga, y  $C_{\text{H}_2}$  y  $C_{\text{Et}}$  son las concentraciones molares en el tanque de purga de hidrógeno y de etileno respectivamente.

Usualmente la corriente que contiene al polímero sale del reactor como una suspensión, de la cual el componente no polimérico está en fase líquida. Cuando la corriente entra al tanque de purga, sin embargo, la mayor parte sino todo el componente no polimérico está en fase de vapor.

Una modalidad alternativa de la presente invención provee un proceso para producir un polietileno multimodal en al menos dos reactores conectados en serie, en los cuales 20 - 80% en peso con base en el polietileno total de un primer polímero es elaborado en suspensión en un primer reactor y 80 - 20% en peso con base en el polietileno total de un segundo polímero es elaborado en suspensión en un segundo reactor en presencia del primer polímero, y se retira una suspensión que contiene al polímero resultante del segundo reactor y se lo transfiere a un tanque de purga que opera a una presión y temperatura de tal manera que se retira al menos 50% en moles del componente líquido de la suspensión del tanque de purga como vapor, en donde la concentración en la suspensión que entra al tanque de purga de los componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50,  $C_{\text{livianos}}$  (% en moles), satisface la ecuación  $C_{\text{livianos}} < 7 + 0,07(40 - T_c) + 4,4(P_c - 0,8) - 7(C_{\text{H}_2}/C_{\text{Et}})$  donde  $T_c$  es la temperatura de condensación (°C) de dicho vapor,  $P_c$  es la presión (MPa g) en el lugar donde se condensa el vapor retirado del tanque de purga, y  $C_{\text{H}_2}$  y  $C_{\text{Et}}$  son las concentraciones molares en el tanque de purga de hidrógeno y de etileno respectivamente.

El cálculo de la proporción del componente líquido de la suspensión retirado del tanque de purga como vapor se basa en el componente líquido de la suspensión a la salida del reactor.

Se prefieren que al menos 80% en moles, más preferiblemente 90% en moles, lo más preferible 95% en moles del componente líquido de la suspensión sea retirado del tanque de purga como vapor. Opcionalmente al menos 98% en moles del componente líquido suspensión puede ser retirado del tanque de purga como vapor.

El proceso anterior tiene el potencial para permitir que al menos 98% en moles, preferiblemente al menos 98,5% en moles, y más preferiblemente al menos 99,5% en moles, del vapor retirado del tanque de purga se condense a una temperatura entre 15 °C y 50 °C, y en particular a una temperatura entre 15 °C y 40 °C, sin compresión, después de lo cual puede ser reciclado a una a un reactor de polimerización. La temperatura anterior es la temperatura en el punto donde el vapor retirado del tanque de purga se condensa,  $T_c$ .

Se prefiere que 30 - 70% en moles del primer polímero sean elaborados en el primer reactor y 70 - 30% en moles del segundo polímero sean elaborados en el segundo reactor.

Los componentes de la suspensión que tienen un peso molecular por debajo de 50 g/mol son típicamente todos los componentes hidrocarbonados que contienen 3 átomos de carbono o menos, incluido etileno, propileno, metano, propano e hidrógeno.

La invención es particularmente adecuada para sistemas de reacción multimodales utilizando el mismo catalizador en más de un reactor, preferiblemente el mismo catalizador en todos los reactores. La adición de catalizador fresco adicional o alternativo en reactores corriente abajo está sin embargo también dentro del alcance de esta invención. Se prefiere que la proporción de masa de catalizador introducida en el primer reactor con relación a la masa de

catalizador introducida en todos los reactores (R1c) sea mayor que la proporción de masa de polímero producida en el primer reactor con relación a la masa de polímero producida en todos los reactores (R1p); preferiblemente la relación R1c/R1p está entre 1,3 y 2,5.

5 En una modalidad de la invención, la concentración de componentes que tiene un peso molecular por debajo de 50 g/mol en la suspensión que entran al tanque de purga se controla por medio de un tratamiento posterior a la polimerización, en el cual se controlan las condiciones entre el segundo reactor del tanque de purga para garantizar que tenga lugar una polimerización adicional antes de entrar al tanque de purga, consumiendo así algunos de los componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50 g/mol. El objetivo de la etapa de polimerización posterior es reducir la concentración de componentes que tengan un peso molecular por debajo de 50 g/mol en la suspensión mientras se minimiza el efecto sobre las propiedades del producto final y se controlan el tiempo de permanencia, la temperatura y la velocidad de la suspensión para lograr la reducción requerida en la concentración de estos componentes mientras se evita el bloqueo o el ensuciamiento en la zona de polimerización posterior. Con el propósito de lograr el grado requerido de polimerización, se prefiere que en esta modalidad el tiempo de permanencia de la suspensión en la zona de polimerización posterior entre el segundo reactor y el tanque de purga sea al menos de 20 segundos, preferiblemente al menos de 1 minuto y más preferiblemente entre 2 y 10 minutos. Típicamente, se emplean tiempos de permanencia de 2 - 5 minutos.

20 Se pueden proporcionar la zona de polimerización posterior en la forma de un tanque agitado; sin embargo, es más preferible que sea en la forma de una línea de transferencia de diámetro expandido entre el segundo reactor y el tanque de purga, lo que provee esencialmente un flujo de pistón en vez de condiciones de reacción del "tipo tanque agitado continuamente". El volumen de la porción de diámetro expandido de la línea transferencia está típicamente entre 1 m<sup>3</sup> y 35 m<sup>3</sup>, preferiblemente entre 5 y 25 m<sup>3</sup>. La relación preferida entre la longitud y el diámetro interno está entre 100 y 1000, más preferiblemente entre 250 y 600. Se prefiere también que el diámetro interno esté entre 200 y 1000 mm, más preferiblemente entre 500 y 750 mm. El tiempo de permanencia preferiblemente se presenta corriente arriba de un hidrociclón, de la válvula de disminución de presión de la suspensión y del calentador en línea de la suspensión. La velocidad de la suspensión en la zona de polimerización posterior está preferiblemente entre 1 m/s y 20 m/s.

30 En una modalidad alternativa de la invención, la concentración de componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50 g/mol en la suspensión que entra al tanque de purga se controla ya sea por medio de la introducción de líquido adicional en la suspensión a medida que pasa a través de la línea transferencia entre el segundo reactor del tanque de purga, y/o por medio del ajuste de la concentración de sólidos de la suspensión a medida que pasa a través de dicha línea de transferencia. El líquido adicional que puede ser introducido es usualmente un diluyente inerte que tiene una concentración molar menor de componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50 g/mol ( $C_{\text{livianos}}$ ) que aquella de la suspensión retirada del reactor, y preferiblemente un  $C_{\text{livianos}}$  que es 25 - 50% del  $C_{\text{livianos}}$  en la misma suspensión. El  $C_{\text{livianos}}$  del líquido adicional es preferiblemente menor al 1% en moles, más preferiblemente 0% en moles. Se puede ajustar la concentración de sólidos de la suspensión pasando la misma a través de un hidrociclón localizado en la línea transferencia: se pasa la corriente rica en sólidos hasta el tanque de purga y se recicla la corriente pobre en sólidos ya sea corriente arriba en la línea transferencia o de vuelta en el reactor.

40 Las modalidades anteriores de la invención que involucran un tratamiento posterior al reactor de la suspensión que sale del segundo reactor hacen posible incrementar la actividad promedio en el segundo reactor incrementando allí la concentración de reactivos tales como etileno, sin comprometer la habilidad para evitar una nueva comprensión del líquido vaporizado en el primer tanque de purga, particularmente cuando se elaboran los polímeros de bajo peso molecular en el segundo reactor donde está presente también una cantidad significativa de hidrógeno.

45 En una modalidad alternativa y preferida, se controla la concentración de los componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50 g/mol en la suspensión que entra al tanque de purga controlando esa concentración en el segundo reactor. Por lo tanto, se prefiere que la concentración en el segundo reactor de componentes que tenga un peso molecular por debajo de 50 también satisfaga la ecuación  $C_{\text{livianos}} < 7 + 0,07(40 - T_c) + 4,4(P_c - 0,8) - 7(C_{\text{H}_2}/C_{\text{Et}})$  donde  $C_{\text{livianos}}$ ,  $C_{\text{H}_2}$  y  $C_{\text{Et}}$  en este caso son las concentraciones de componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50 g/mol, hidrógeno y etileno respectivamente en el segundo reactor y  $P$  y  $T_c$  sean como se definió previamente. Más preferiblemente, la concentración de componentes que tiene un peso molecular por debajo de 50 g/mol en el segundo reactor es la misma que la concentración de componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50 g/mol que entran al tanque de purga.

55 En todas las modalidades de la invención, y con referencia ya sea al tanque de purga y/o al segundo reactor como se discutió anteriormente, se prefiere generalmente que la concentración de componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50 g/mol satisfaga la ecuación  $C_{\text{livianos}} < 7 + 0,07(40 - T_c) + 4,4(P_c - 0,8) - 7(C_{\text{H}_2}/C_{\text{Et}})$  donde  $C_{\text{livianos}}$ ,  $C_{\text{H}_2}$  y  $C_{\text{Et}}$ ,  $P_c$  y  $T_c$  son como se definió previamente y se refieren ya sea al segundo reactor o al tanque de purga dependiendo de la modalidad particular de la invención.

60 Preferiblemente el polietileno multimodal tiene una relación de corte de al menos 15, generalmente entre 15 y 50, y preferiblemente entre 21 y 35. Por "relación de corte" se entiende la relación del índice de fusión de carga alta HLMI del polietileno con el  $MI_5$  del polietileno. El HLMI y el  $MI_5$  semillas de acuerdo con el Estándar ISO 1133 a una

temperatura de 190 °C utilizando cargas de 21,6 kg y 5 kg respectivamente.  $MI_5$  se mide en forma similar pero utilizando una carga de 2,16 kg.

El HLMI del polietileno multimodal que sale del reactor final está preferiblemente entre 1 y 100 g/10 min, y más recientemente entre 1 y 40 g/10 min.

5 Aunque se pueden elaborar en más de dos reactores, es más preferible que el polietileno multimodal sea un polímero bimodal elaborado en dos reactores en serie. Sin embargo esto no excluye la posibilidad de que hasta un 10% en peso de un tercer polímero pueda ser elaborado entre los dos reactores. Tampoco se excluye la posibilidad de que la polimerización se lleve a cabo antes del primer reactor, por ejemplo en una reacción de polimerización. El primer polímero elaborado en el primer reactor puede ser un polímero de bajo peso molecular (LMW) y el segundo polímero elaborado en el segundo reactor puede ser un polímero de alto peso molecular (HMW). En una modalidad, se elaboran 30 - 70% en peso y más preferiblemente 40 - 60% en peso de un polímero de bajo peso molecular (LMW) en el primer reactor, y se elaboran 70 - 30% en peso y más preferiblemente 60 - 40% en peso de un polímero de alto peso molecular (HMW) en el segundo reactor. El rango más preferido de proporciones de los polímeros HMW y LMW es de 45 - 55% en peso hasta 55 - 45% en peso. Los términos "bajo peso molecular" (LMW) y "alto peso molecular" (HMW) son para términos relativos, ya que el polímero LMW tiene un peso molecular menor que el polímero HMW; no existe límite sobre los pesos moleculares absolutos que pueden ser elaborados en cada reactor.

10 En una modalidad alternativa, se elabora el polímero HMW en suspensión en el primer reactor y se elabora el polímero LMW en suspensión en el segundo reactor en presencia del primer polímero, siendo las proporciones de cada polímero preferiblemente de 30 - 70% en peso y de 70 - 30% en peso respectivamente. Los siguientes requerimientos se aplican únicamente a esta modalidad.

15 En esta modalidad de la invención ("HMW - LMW"), se garantiza preferiblemente que la concentración de componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50 en el segundo reactor satisface la ecuación  $C_{livianos} < 7 + 0,07(40 - T_c) + 4,4(P_c - 0,8) - 7(C_{H_2}/C_{Et})$  garantizando que la relación de la actividad promedio en el segundo reactor de LMW con respecto a la actividad promedio en el primer reactor de HMW es de 0,25 y 1,5. La actividad promedio es típicamente superior en el primer reactor (donde se elabora usualmente un copolímero para obtener el producto de HMW) que en el segundo reactor (donde se elabora un homopolímero o un polímero de alta densidad para obtener el producto de LMW), y hemos encontrado que en consecuencia, la proporción de actividades promedio entre los reactores tiene que ser controlada dentro de estos rangos con el propósito de controlar la concentración de componentes livianos en el segundo reactor.

20 La actividad promedio en cada reactor se define como la relación de polipropileno producido en el reactor (kgPE/h) / [concentración de etileno en el reactor (% en moles) x tiempo de permanencia en el reactor (horas) x velocidad de alimentación del catalizador dentro de reactor (g/h)]. Si no se añade catalizador adicional al segundo reactor, cuando se calcula la relación de actividades promedio de la velocidad de alimentación del catalizador dentro de los dos reactores, se considera que es la misma. Si se añade catalizador adicional al segundo reactor, se considera que la velocidad de flujo en el segundo reactor es la suma de la velocidad de flujo del catalizador del primer reactor más la velocidad de flujo del catalizador fresco adicional añadido directamente en el segundo reactor. Alternativamente, se puede calcular la actividad en cada reactor con base en los residuos de catalizador en el polímero producido en cada reactor, como se sabe bien, y la relación de la actividad calculada a partir de allí.

25 Se define el tiempo de permanencia como la masa de polímero en el reactor (kg)/la velocidad de salida de polímero del reactor (kg/h). En el caso donde se recicla nuevamente el polímero dentro del reactor, por ejemplo cuando se emplea un hidrociclón corriente abajo del reactor, la velocidad de salida del polímero es la velocidad neta de salida (es decir, el polímero retirado menos el polímero reciclado).

30 Esta modalidad preferida de la presente invención es particularmente aplicable cuando el catalizador de polimerización es un catalizador de Ziegler-Natta, especialmente si la productividad total del proceso es al menos de 10 kg de polietileno/g de catalizador, preferiblemente superior a 15 kg de polietileno/g de catalizador, más preferiblemente superior a 20 kg de polietileno/g de catalizador. Si el catalizador de polimerización es un catalizador de metalloceno bis-Cp, más preferiblemente un compuesto de bis-tetrahidroindenilo (THI), la productividad total del proceso en este caso es preferiblemente al menos de 3 kg de polietileno/g de catalizador, preferiblemente superior a 6 kg de polietileno/g de catalizador, más preferiblemente superior a 15 kg de polietileno/g de catalizador. Si el catalizador de polimerización es un catalizador de metalloceno mono-Cp, más preferiblemente (t-butilamido) (tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienilo) dimetil silanotitanio- $\eta^4$ -1,3-petadieno, la productividad total del proceso en este caso es preferiblemente al menos de 3 kg de polietileno/g de catalizador, preferiblemente superior a 6 kg de polietileno/g de catalizador, más preferiblemente superior a 15 kg de polietileno/g de catalizador.

35 Con el propósito de lograr la relación anterior de actividades promedio, se prefiere que la relación de la concentración de etileno (en % en moles) en el segundo reactor con respecto a aquella en el primer reactor sea de 5 o menos. Preferiblemente la relación de la concentración de etileno en el segundo reactor con respecto a aquella en el primer reactor es de 3 o menos, y más preferiblemente de 2,5 o menos. Más preferiblemente se satisfacen tanto los requerimientos de la relación de la concentración de etileno como la relación de la actividad promedio.

40 En esta modalidad de HMW - LMW se prefiere que la concentración real de etileno en el segundo reactor sea menor a 8% en moles. Sin embargo, con el propósito de garantizar un nivel satisfactorio de productividad, también se

prefiere que la concentración de etileno sea mayor a 1,5% en moles, preferiblemente superior a 2% en moles. La concentración de hidrógeno en el segundo reactor es preferiblemente menor a 5% en moles, más preferiblemente menor a 3% en moles. La proporción de hidrógeno con respecto al etileno es preferiblemente de 0 - 0,5 moles/mol.

5 Usualmente cada uno de los reactores tiene un volumen interno superior a 10 m<sup>3</sup>, más comúnmente superior a 25 m<sup>3</sup> y en particular superior a 50 m<sup>3</sup>. Los rasgos típicos son 75 - 200 m<sup>3</sup> y más particularmente 100 - 175 m<sup>3</sup>. En una versión de la modalidad de HMW - LMW de la invención, los volúmenes de cada uno de los reactores empleados difieren en menos del 10%, y se prefiere que tanto el volumen, la longitud y el diámetro de los reactores empleados difiera cada uno independientemente en menos del 10%. Más preferiblemente en esta versión de la modalidad, los reactores tienen las mismas dimensiones. Por ejemplo, donde se diseñe un sistema reactor para operar diferentes tipos de catalizadores (por ejemplo de Ziegler-Natta, de cromo y/o de metaloceno) o un sistema catalizador donde la actividad promedio o la relación de la producción requerida varíe significativamente entre reactores bajo diferentes regímenes de operación, se prefiere emplear reactores de igual volumen con el propósito de acomodar el rango completo de producto.

15 Por lo tanto, en la modalidad de HMW - LMW de la invención, en el caso donde los reactores difieren en volumen en no más de un 10% en volumen, se prefiere balancear las actividades entre los reactores y las respectivas capacidades de enfriamiento manteniendo la temperatura del primer reactor entre 60 y 85 °C, preferiblemente entre 60 y 80 °C, y en algunos casos no superior a 75 °C. Se prefiere también que la proporción de la concentración de sólidos en el primer reactor con respecto a aquella en el segundo reactor se mantenga en menos de 1,0, preferiblemente entre 0,6 y 0,8, ya que esto ayuda también a mantener el balance de la actividad promedio entre los dos reactores dentro del rango deseado.

20 Generalmente en la modalidad de HMW - LMW de la invención, la concentración de sólidos en el reactor final de LMW es al menos de 35% en peso, más preferiblemente entre 45% en peso y 60% en peso y la concentración de sólidos en el reactor de HMW está entre 20% en peso y 50% en peso, más preferiblemente entre 25% en peso y 35% en peso. La concentración de sólidos es el peso promedio de polímero con relación al peso total de la suspensión. En este caso se prefiere concentrar los sólidos transferidos desde el primer reactor hasta el segundo reactor utilizando una zona de asentamiento y/o un hidrociclón. Se puede introducir una corriente de diluyente libre de comonomero corriente arriba del hidrociclón para reducir la proporción de comonomero transferida al reactor corriente abajo, incrementando así la densidad del polímero producido en el reactor de LMW.

25 Manteniendo la proporción preferida de actividad promedio y la proporción de concentración de etileno entre los dos reactores en la modalidad HMW - LMW, es posible lograr altos rendimientos totales de espacio y de tiempo (definida como la producción de polímero en kg/h por unidad de volumen del reactor) y de actividad mientras se observen aún los requerimientos de C<sub>livianos</sub> de la invención en el tanque de purga. El rendimiento promedio de espacio y tiempo en todos los reactores combinados se puede mantener en una proporción superior a 100 kg/m<sup>3</sup>/h, más preferiblemente superior a 150 kg/m<sup>3</sup>/h, y lo más preferible superior a 200 kg/m<sup>3</sup>/h.

30 Sin embargo, donde una planta haya sido diseñada para operar un solo catalizador o tipo de producto, se pueden optimizar en forma individual el volumen y la dimensiones de cada reactor para los grados principales que van a ser producidos, y por lo tanto los dos reactores pueden ser de volúmenes y dimensiones diferentes. Se pueden utilizar estas dimensiones diferentes con el propósito de obtener el balance deseado de actividad promedio entre los dos reactores de acuerdo con la invención, proporcionando así una mayor libertad para variar otros parámetros de reacción. De este modo, con el propósito de lograr la relación deseada de actividad promedio entre el primero (HMW) y el segundo (LMW) reactores, en una modalidad alternativa del aspecto HMW - LMW de la invención, el primer reactor (HMW) puede tener un rendimiento de espacio y tiempo (definido como la producción de polímero en kg/h por unidad de volumen del reactor) superior a 150 kg/m<sup>3</sup>/h, más preferiblemente superior a 200 kg/m<sup>3</sup>/h, y lo más preferible superior a 250 kg/m<sup>3</sup>/h. En este caso la relación de entendimiento espacio tiempo en el primer reactor (HMW) con relación al segundo reactor (LMW) puede ser superior a 1,2, por ejemplo superior a 1,5. Esto se puede lograr diseñando el primer reactor (HMW) con un volumen que no sea superior a 90%, preferiblemente entre 30 - 70%, y más preferiblemente aproximadamente 40 - 60%, del volumen del segundo reactor (LMW). En este caso se prefiere que la relación de longitud con respecto al diámetro (L/D) del primer reactor sea superior a 500, preferiblemente entre 750 y 3000, y más preferiblemente superior a 800; adicional o alternativamente, la relación de L/D DEL primer reactor con respecto al L/D DEL segundo reactor es superior a 1,5, más preferiblemente superior a 2. En esta configuración de reactor, el rendimiento promedio de tiempo y espacio en todos los reactores combinados puede mantenerse superior a 150 kg/m<sup>3</sup>/h, más preferiblemente superior a 200 kg/m<sup>3</sup>/h, y lo más preferible superior a 300 kg/m<sup>3</sup>/h.

35 Alternativamente, se elabora el polímero de LMW en el primer reactor y el polímero de HMW en el segundo reactor. Los siguientes requerimientos aplican únicamente a esta modalidad.

40 En esta modalidad de la invención ("LMW - HMW"), se garantiza preferiblemente que la concentración de componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50 en el segundo reactor satisface la ecuación  $C_{livianos} < 7 + 0,07(40 - T_c) + 4,4(P_c - 0,8) - 7(C_{H_2}/C_{Et})$  garantizando que la relación de actividad promedio en el segundo reactor HMW con relación a la actividad promedio en el primer reactor LMW es de 1,5 a 0,25. La actividad promedio en cada reactor se define como la cantidad de polietileno producido en el reactor (kgPE) / [concentración de etileno en el reactor (% en moles) x tiempo de permanencia en el reactor (horas) x el peso del catalizador en el reactor (g)]. Si no

se añaden catalizador adicional al segundo reactor, cuando se calcula la relación de actividad promedio se considera que el peso del catalizador en los dos reactores es el mismo. El tiempo de permanencia se define como la masa del polímero en el reactor (kg)/la velocidad de producción de polímero (kg/h).

5 Esta modalidad de la presente invención es particularmente aplicable cuando el catalizador de la polimerización es un catalizador de Ziegler-Natta, especialmente si la productividad total del proceso es al menos de 10 kg de polietileno/g de catalizador, preferiblemente superior a 15 kg de polietileno/g de catalizador, más preferiblemente superior a 20 kg de polietileno/g de catalizador. Si el catalizador de la polimerización es un catalizador de metalloceno bis-Cp, más preferiblemente un compuesto de bis-tetrahidroindenilo (THI), la relación de actividad promedio en el segundo reactor de HMW con relación a la actividad promedio en el primer reactor de LMW está preferiblemente entre 1,5 y 0,25, y la productividad total del proceso en este caso es preferiblemente al menos de 3 kg de polietileno/g de catalizador, preferiblemente superior a 6 kg de polietileno/g de catalizador, más preferiblemente superior a 15 kg de polietileno/g de catalizador. Si el catalizador de la polimerización es un catalizador de metalloceno mono-Cp, más preferiblemente (t-butilamido) (tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienilo) dimetil silanotitanio- $\eta^4$ -1,3-petadieno, la relación de actividad promedio en el segundo reactor de HMW con relación a la actividad promedio en el primer reactor de LMW está preferiblemente entre 1,5 y 0,25, y la productividad total del proceso en este caso es preferiblemente al menos de 3 kg de polietileno/g de catalizador, preferiblemente superior a 6 kg de polietileno/g de catalizador, más preferiblemente superior a 15 kg de polietileno/g de catalizador.

20 Con el propósito de lograr la relación anterior de actividad promedio, se prefiere que la relación de la concentración de etileno (en % en moles) en el segundo reactor con relación a aquella en el primer reactor sea de 5 o menos. Más preferiblemente se satisfacen tanto los requerimientos de L la relación de la concentración de etileno como la relación de la actividad promedio. Preferiblemente la relación de la concentración de etileno en el segundo reactor con relación a aquella en el primer reactor es de 3 o menos, y más preferiblemente de 2 o menos.

25 En esta modalidad de LMW - HMW se prefiere que la concentración real de etileno en el segundo reactor sea menor a 8% en moles. Sin embargo, con el propósito de garantizar un nivel satisfactorio de productividad, también se prefiere que sea superior a 2% en moles. La concentración de etileno está preferiblemente entre 2 y 5% en moles. La concentración de hidrógeno en el segundo reactor es preferiblemente menor a 5% en moles, más preferiblemente menor a 3% en moles.

30 Usualmente cada uno de los reactores tiene un volumen interno superior a 10 m<sup>3</sup>, más comúnmente superior a 25 m<sup>3</sup> y en particular superior a 50 m<sup>3</sup>. Los rangos típicos son 75 - 200 m<sup>3</sup> y más particularmente de 100 - 175 m<sup>3</sup>. En una versión de la modalidad de LMW - HMW de la invención, el volumen de los reactores empleados difieren independientemente cada uno en menos de 10%, y se prefiere que tanto el volumen, como la longitud y el diámetro de los reactores empleados y quiera independientemente cada uno en menos de 10%. Más preferiblemente en esta versión de la modalidad, los reactores tienen las mismas dimensiones. Por ejemplo, donde se diseña un sistema reactor para operar diferentes tipos de catalizadores (por ejemplo de Ziegler-Natta, de cromo y/o de metalloceno) o un sistema catalizador donde la actividad promedio o la relación de la producción requerida varíe significativamente entre reactores bajo diferentes regímenes de operación, se utilizan típicamente reactores de igual volumen con el propósito de acomodar el rango completo de grados. La existencia de tales dimensiones del reactor impuestas externamente pone limitaciones sobre la ventana de operación disponible para cada reactor, y por lo tanto sobre la habilidad para balancear la actividad promedio del reactor, la calidad del producto, el rendimiento y el enfriamiento en cada reactor mientras que al mismo tiempo se mantiene la concentración de los componentes livianos  $C_{\text{livianos}}$  por debajo del nivel requerido por la invención.

45 Por lo tanto, en la modalidad de HMW - LMW de la invención, en el caso donde los reactores difieren en volumen en no más de un 10% en volumen, se prefiere balancear las actividades entre los reactores y las respectivas capacidades de enfriamiento manteniendo la temperatura del primer reactor entre 70 y 110 °C, preferiblemente entre 80 y 100 °C. Se prefiere también que la proporción de la concentración de sólidos en el primer reactor con respecto a aquella en el segundo reactor se mantenga en menos de 1,0, preferiblemente entre 0,8 y 1,2, preferiblemente entre 0,9 y 1,0, ya que esto ayuda también a mantener el balance de la actividad promedio entre los dos reactores dentro del rango deseado.

50 Generalmente en la modalidad de HMW - LMW de la invención, la concentración de sólidos en cada reactor es al menos de 35% en peso, más preferiblemente entre 45% en peso y 55% en peso. La concentración de sólidos es el peso del polímero con relación al peso total de la suspensión. En este caso se prefiere concentrar los sólidos transferidos desde el primer reactor hasta el segundo reactor utilizando una zona de asentamiento y/o un hidrociclón. Se puede introducir una corriente de diluyente libre de hidrógeno corriente arriba del hidrociclón para reducir la proporción de hidrógeno transferida al reactor corriente abajo. Lo más preferible es llevar en forma instantánea o fraccionar el diluyente transferido al hidrociclón del segundo reactor (HMW) con el propósito de minimizar el hidrógeno transferido al reactor corriente abajo.

60 Sin embargo, donde una planta ha sido diseñada para operar un solo catalizador o tipo de producto, se pueden optimizar igualmente el volumen y las dimensiones de cada reactor para producir los grados principales, y así los dos reactores puede ser de diferentes volúmenes y dimensiones. Estas dimensiones diferentes pueden ser utilizadas con el propósito de obtener el balance deseado de actividad promedio entre los dos reactores de acuerdo con la invención, permitiendo así más libertad para variar otros parámetros de reacción. Por lo tanto, con el propósito

de lograr la relación deseada de actividad promedio entre el primero (LMW) y el segundo (HMW) reactores, en una modalidad alternativa del aspecto LMW - HMW de la invención, el primer reactor (LMW) puede tener un rendimiento de tiempo y espacio (definido como la producción de polímero en kg/h por unidad de volumen del reactor) superior a 150 kg/m<sup>3</sup>/h, más preferiblemente superior a 200 kg/m<sup>3</sup>/h, y lo más preferible superior 250 kg/m<sup>3</sup>/h. También se prefiere este caso de la relación del rendimiento de tiempo y espacio en el primer reactor (LMW) con relación al segundo reactor (HMW) es superior a 1,2, más preferiblemente superior a 1,5. Esto se puede lograr diseñando el primer reactor (LMW) con un volumen que no sea superior al 90%, preferiblemente entre 30 - 70%, y más preferiblemente aproximadamente 40 - 60%, del volumen del segundo reactor (HMW). En este caso se prefiere que la relación de longitud con respecto al diámetro (L/D) del primer reactor sea superior a 400, preferiblemente entre 400 y 800; adicional o alternativamente, la relación de L/D DEL primer reactor con respecto al L/D DEL segundo reactor sea superior a 1,5, más preferiblemente superior a 2.

Para ambas modalidades anteriores de la invención (HMW - LMW y LMW - HMW), se pueden añadir aditivos para mejorar la actividad promedio, preferiblemente para el reactor de LMW. Igualmente pueden añadirse supresores de subproductos, preferiblemente para reactor de LMW. Adicional o alternativamente, puede añadirse también un catalizador adicional al segundo reactor con el propósito de controlar el balance de la actividad promedio. Cuando se opera la configuración HMW - LMW se prefiere evitar el uso de un mejorador de actividad en el reactor de HMW y en la configuración LMW - HMW generalmente puede evitarse, sin embargo puede ser utilizado para minimizar la concentración de monómeros requeridos el reactor de HMW. Esto reduce los requerimientos de energía para desgasificación corriente abajo.

En todas las modalidades de la invención, un beneficio de la invención es que la optimización del balance de actividad promedio del reactor, los rendimientos de tiempo y espacio y los requerimientos de enfriamiento, mientras que al mismo tiempo se minimiza la concentración de C<sub>livianos</sub> en el tanque de purga para evitar la necesidad de volver a comprimir, conduce a una mejor eficiencia. Esta invención puede permitir eficiencias de monómero de menos de 1,015, generalmente menos de 1,01 y preferiblemente menos de 1,006 que pueden lograrse incluso cuando se emplea un rendimiento espacio y tiempo de al menos 100 kg/m<sup>3</sup>/h, más preferiblemente al menos 150 kg/m<sup>3</sup>/h, lo más preferible al menos 200 kg/m<sup>3</sup>/h en cada reactor. Por "eficiencia de monómero" se entiende la relación en peso de etileno + comonómero consumida por polímero producido.

En el caso donde el catalizador utilizado para la reacción de polimerización sea catalizador de Ziegler-Natta, en ambas modalidades el LMW - HMW y HMW - LMW se prefiere utilizar un sólo mejorador de la actividad y supresor de subproductos en el reactor de el LMW. Un ejemplo es un hidrocarburo halogenado, y más particularmente un clorometano de fórmula CH<sub>x</sub>Cl<sub>4-x</sub> donde x es un entero de 1 a 3. El clorometano más preferido es cloroformo, CHCl<sub>3</sub>. La cantidad de hidrocarburo halogenado añadida se basa en la cantidad de catalizador de Ziegler-Natta, y es preferiblemente tal que la relación molar del hidrocarburo halogenado añadida al reactor con relación al titanio añadido al reactor es mayor a 0,1, preferiblemente entre 0,2 y 1. El uso de un hidrocarburo halogenado es particularmente deseable cuando se lo utiliza junto con sistemas catalizadores donde ambos mejoran la actividad y suprimen la formación de etano, tal como los catalizadores de Ziegler-Natta. También es útil en un reactor producir polímero de bajo peso molecular ya que tiene el efecto combinado de mejorar la actividad y suprimir la formación de etano. La formación de etano se añade a la concentración de reactivos livianos en el reactor, haciendo por lo tanto más difícil mantener la concentración de C<sub>livianos</sub> en la alimentación al tanque de purga por debajo del nivel requerido por la invención. La formación de etano puede ser particularmente significativa cuando se elaboran polímeros de bajo peso molecular, particularmente si está presente hidrógeno. Cuando se elabora polímero de bajo peso molecular en el segundo reactor, también es particularmente deseable reforzar la actividad del catalizador ya que la edad del catalizador y la concentración alta de hidrógeno contribuyen ambos a una reducción en la actividad de la polimerización. Los hidrocarburos halogenados tales como el cloroformo pueden proporcionar por lo tanto un doble beneficio, reforzando la actividad y minimizando también la concentración de C<sub>livianos</sub> en el segundo reactor.

Se prefiere en todos los aspectos de la invención de los reactores estén "llenos de líquido": en otras palabras, no existe sustancialmente espacio que contengan gas o vapor.

Un tipo preferido de reactor utilizado para las polimerizaciones para las cuales se aplican todos los aspectos de la invención es un reactor de bucle, que es una construcción tubular continua que contiene al menos dos, por ejemplo cuatro, secciones verticales y al menos dos, por ejemplo cuatro secciones horizontales. El calor de polimerización es típicamente removido utilizando un intercambio indirecto con un medio de refrigeración, preferiblemente agua, en chaquetas que rodean al menos parte del reactor de bucle tubular. El volumen de un reactor de bucle en un sistema reactor múltiple puede variar pero esta típicamente en el rango de 10 - 200 m<sup>3</sup>. Se prefiere que los reactores de polimerización utilizados en la presente invención sean reactores de bucle, y además que los reactores de bucle estén llenos de líquido.

Las presiones típicas empleadas en el reactor de bucle están entre 0,1 - 10 MPa g, preferiblemente entre 3 y 5 MPa g.

El proceso de acuerdo con la invención se aplica a la preparación de composiciones que contienen homopolímeros copolímeros de etileno. Los copolímeros de etileno típicamente contienen una o más olefinas alfa en una cantidad variable que puede alcanzar el 12% en peso, preferiblemente desde 0,5 hasta 6% en peso, por ejemplo aproximadamente 1% en peso.



Los monómeros de mono-olefina alfa generalmente empleados en tales reacciones son una o más 1-olefinas que tienen hasta 8 átomos de carbono por molécula y ninguna ramificación más cercana al doble enlace que la posición 4. Los ejemplos típicos incluyen etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, hexeno-1 y octeno-1, y mezclas tales como etileno y buteno-1 o etileno y hexeno-1. 1Buteno-1, penteno-1 y hexeno-1 son los comonómeros particularmente referidos para copolimerización de etileno.

En una modalidad de la invención, el polímero es una resina de polietileno que tiene una densidad superior a 940 kg/m<sup>3</sup> y un HLMI de 1 hasta 100 g/10 min, y que contiene de 35 a 60% en peso de una primera fracción de polietileno de alto peso molecular y de 40 a 65% en peso de una segunda fracción de polietileno de bajo peso molecular, conteniendo la primera fracción de polietileno un polietileno lineal de baja densidad que tienen una densidad hasta de 935 kg/m<sup>3</sup> y un HLMI de menos de 1 g/10 min, y la segunda fracción de polietileno que contiene un polietileno de alta densidad que tiene una densidad de al menos 960 kg/m<sup>3</sup>, preferiblemente al menos 965 kg/m<sup>3</sup>, y un MI<sub>2</sub> superior a 100 g/10 min, y la resina de polietileno.

Los diluyentes típicos para las suspensiones en cada reactor incluyen hidrocarburos que tienen 2 a 12, preferiblemente 3 a 8, átomos de carbono por molécula, por ejemplo alcanos lineales tales como propano, n-butano, n-hexano y n-heptano, o alcanos ramificados tales como isobutano, isopentano, isooctano y 2,2-dimetilpropano, o cicloalcanos tales como ciclohexano y cicloheptano o sus mezclas. En el caso de la polimerización de etileno, el diluyente es generalmente inerte con respecto al catalizador, cocatalizador y al polímero producido (tal como hidrocarburos alifáticos líquidos, cicloalifáticos y aromáticos), a una temperatura tal que al menos 50% (preferiblemente al menos 70%) del polímero formado es soluble allí. Se prefiere particularmente al isobutano como diluyente.

Las condiciones de operación pueden ser también tales que los monómeros actúen como el diluyente como es el caso en los así llamados procesos de polimerización a granel. Los límites de concentración de la suspensión en porcentaje en volumen se ha encontrado que pueden ser aplicados independientemente del peso molecular del diluyente y de si el diluyente es inerte o reactivo, líquido o supercrítico. Se prefiere particularmente al monómero de propileno como el diluyente para la polimerización del propileno.

Los métodos de regulación del peso molecular son conocidos en el estado del arte. Cuando se utilizan catalizadores del tipo de Ziegler-Natta, metaloceno y metales de transición depositados tridentados, se utiliza preferiblemente hidrógeno, donde una presión más alta de hidrógeno da como resultado un peso molecular promedio más bajo. Cuando se utilizan catalizadores del tipo cromo, se utiliza preferiblemente la temperatura de polimerización para regular el peso molecular.

En plantas comerciales, se separa el polímero en partículas del diluyente en una forma tal que el diluyente no está expuesto a contaminación con el fin de permitir el reciclaje del diluyente a la zona de polimerización con purificación mínima si la hay. La separación del polímero en partículas producido por medio del proceso de la presente invención a partir del diluyente puede hacerse típicamente a través de cualquier método conocido en el estado del arte y puede involucrar por ejemplo ya sea (i) el uso de columnas de asentamiento verticales discontinuas de tal manera que el flujo de la suspensión a través de la abertura del mismo proporcione una zona donde las partículas de polímero puedan asentarse en cierta medida a partir del diluyente o (ii) el retiro continuo de producto a través de puertos individuales o múltiples para retiro, que pueden estar localizados en cualquier parte sobre el reactor de bucle pero preferiblemente en forma adyacente al extremo corriente abajo de una sección horizontal del bucle. La operación de reactores de gran diámetro con altas concentraciones de sólidos en la suspensión minimiza la cantidad de retiro del diluyente principal del bucle de polimerización. El uso de dispositivos concentradores sobre la suspensión retirada de polímero, preferiblemente hidrociclones (individuales o en el caso de hidrociclones múltiples en paralelo o en serie), mejora además la recuperación de diluyente en una forma eficiente de consumo de energía ya que se evita una reducción significativa de la presión y de la vaporización del diluyente recuperado. El incremento en la concentración de componentes fácilmente condensables, por ejemplo a través de la adición de diluyente fresco o reciclado, corriente arriba del hidrociclón es un medio adicional para mejorar la ventana de operación del reactor final y reduce la concentración de monómero despresurizado hasta el tanque de pura con presión media.

Donde el reactor final del sistema de múltiples reactores es un reactor de bucle, se despresuriza la suspensión de polímero retirada, y preferiblemente concentrada, y opcionalmente se la calienta, antes de introducirla en un recipiente primario de purga. Se calienta preferiblemente la corriente después de la despresurización. Como consecuencia de la invención, se pueden condensar sin volver a comprimir, el diluyente y cualquiera de los vapores de monómero recuperados en el recipiente primario de purga. Ellos son típicamente reciclados luego hacia el proceso de polimerización. Típicamente la presión en el recipiente primario de purga es de 0,5 - 2,5 MPa g, preferiblemente 0,5 - 1,5 MPa g. Los sólidos recuperados de recipiente primario de purga son usualmente pasados a un recipiente secundario de purga para remover volátiles residuales.

El proceso de acuerdo con la invención es relevante para todos los sistemas catalizadores para polimerización de olefina, particularmente aquellos escogidos de los catalizadores tipo Ziegler, en particular aquellos derivados de titanio, circonio o vanadio y de sílice térmicamente activada o catalizadores de óxido de cromo soportados inorgánicos y de catalizadores tipo metaloceno, siendo el metaloceno un derivado de ciclopentadienilo de un metal de transición, en particular de titanio o de circonio.

Ejemplos no limitantes de los catalizadores tipo Ziegler son los compuestos que contienen un metal de transición escogido de los grupos IIIB, IVB, VB o VIB de la tabla periódica, magnesio y un halógeno obtenido por mezcla de un compuesto de magnesio con un compuesto del metal de transición y un compuesto halogenado. El halógeno puede formar opcionalmente una parte integral del compuesto de magnesio o del compuesto de metal de transición.

- 5 Los catalizadores del tipo metaloceno pueden ser metalocenos activados ya sea por un alumoxano o por un agente de ionización como se describe, por ejemplo, en EP 500944A (Mitsui Toatsu Chemicals).

Los catalizadores del tipo Ziegler son los más preferidos. Entre estos, los ejemplos particulares incluyen al menos un metal de transición escogido de los grupos IIIB, IVB, VB y VIB, magnesio y al menos un halógeno. Se obtienen buenos resultados con aquellos que contienen:

- 10 de 10 a 30% en peso de metal de transición, preferiblemente de 15 a 20% en peso,  
de 20 a 60% en peso de halógeno, preferiblemente de 30 a 50% en peso  
de 0.5 a 20% en peso de magnesio, usualmente de 1 a 10% en peso,  
de 0.1 a 10% en peso de aluminio, generalmente de 0,5 a 5% en peso, el balance consiste de generalmente de  
15 elementos que surgen de los productos utilizados para su fabricación, tales como carbono, hidrógeno y oxígeno. El metal de transición y el halógeno son preferiblemente titanio y cloro. Los catalizadores más preferidos tienen la siguiente composición:

Metal de transición de 8 a 20 % en peso

Contenido de magnesio de 3 a 15 % en peso

Contenido de cloro de 40 a 70 % en peso

- 20 Contenido de aluminio de menos de 5 % en peso

Contenido orgánico residual de menos de 40 % en peso

- 25 Polimerizaciones, particularmente aquellas catalizadas con Ziegler, se llevan a cabo típicamente en presencia de un cocatalizador. Es posible utilizar cualquier cocatalizador conocido en el arte, especialmente compuestos que contienen al menos un enlace químico aluminio - carbono, tal como compuestos de organoaluminio opcionalmente halogenados, que pueden incluir oxígeno o un elemento del grupo I de la tabla periódica, y aluminóxanos. Ejemplos particulares serían compuestos de organoaluminio, de trialkilaluminios tales como trietilaluminio, triisopropenilaluminios tales como triisopropenilaluminio, aluminio mono y dialcóxidos tales como etóxido de dietilaluminio, alquilaluminios mono y dihalogenados tales como cloruro de dietilaluminio, mono y dihidruros de alquilaluminio tales como hidruro de dibutilaluminio y compuestos de organoaluminio que contienen litio tales como  $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . Compuestos de organoaluminio, especialmente aquellos que no están halogenados, son muy adecuados. Son especialmente convenientes trietilaluminio y triisobutilaluminio.

- 30 Se prefiere que el catalizador a base de cromo contenga un catalizador soportado de óxido de cromo que tenga un soporte que contenga titanio, por ejemplo un soporte compuesto de sílice y titanio. Un catalizador a base de cromo particularmente preferido puede contener de 0,5 a 5% en peso de cromo, preferiblemente alrededor de 1% en peso de cromo, tal como 0,9% en peso de cromo con base en el peso del catalizador que contiene cromo. El soporte contiene al menos 2% en peso de titanio, preferiblemente alrededor de 2 a 3% en peso de titanio, más preferiblemente alrededor de 2,3% en peso de titanio con base en el peso del catalizador que contienen cromo. El catalizador a base de cromo puede tener un área específica de superficie de 200 700  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferiblemente de 400 a 550  $\text{m}^2/\text{g}$  y una porosidad con un volumen superior a 2  $\text{cc}/\text{g}$ , preferiblemente de 2 a 3  $\text{cc}/\text{g}$ . Los catalizadores a base de cromo pueden ser utilizados junto con activadores tales como compuestos organometálicos de aluminio o de boro. Se prefieren compuestos de organoboro tales como trialkilboros en los cuales las cadenas de alquilo contienen hasta 20 átomos de carbono. Se prefiere particularmente trietilboro.

- 35 Si el catalizador empleado es un catalizador de metaloceno, contiene preferiblemente un compuesto de bis-tetrahidroindenilo (THI). Preferiblemente el sistema catalizador contiene (a) un componente catalizador de metaloceno que comprende un compuesto de bis-tetrahidroindenilo de fórmula general  $(\text{IndH}_4)_2\text{R}^n\text{MQ}_2$  en el cual cada  $\text{IndH}_4$  es el mismo o diferente y es tetrahidroindenilo o tetrahidroindenilo sustituido,  $\text{R}^n$  es un puente que contiene un radical alquileo  $\text{C}_1 - \text{C}_4$ , un dialquil germanio o silicio o siloxano, o una alquil fosfina o radical amina, cuyo puente está sustituido o no sustituido, M es un metal del Grupo IV o vanadio y cada Q es hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o halógeno; y (b) un cocatalizador que activa al componente catalizador. Cada compuesto bis-tetrahidroindenilo puede estar sustituido en la misma forma o en una forma diferente en una o más  
45 posiciones en el anillo ciclopentadienilo, el anillo ciclohexenilo y el puente de etileno. Cada grupo sustituido puede ser escogido independientemente de aquellos de fórmula  $\text{XR}_v$ , en los cuales X se escoge del grupo IVB, oxígeno y nitrógeno y cada R es el mismo o diferente y escogido de hidrógeno o hidrocarbilo o de 1 a 20 átomos de carbono y  $v + 1$  es la valencia de X. X es preferiblemente C. Si el anillo de ciclopentadienilo está sustituido, sus grupos  
50 sustituyentes no deben ser muy voluminosos como para afectar la coordinación del monómero de olefina con el metal M. Los sustituyentes sobre el anillo de ciclopentadienilo tienen preferiblemente a R como hidrógeno o  $\text{CH}_3$ .

Más preferiblemente, al menos uno y más preferiblemente ambos anillos de ciclopentadienilo no están sustituidos. En una modalidad particularmente preferida, ninguno de los indenilos está sustituido. R" es preferiblemente un puente de etileno que está sustituido o no sustituido. El metal M es preferiblemente circonio, hafnio o titanio, más preferiblemente circonio. Cada Q es el mismo o diferente y puede ser un radical hidrocarbilo o hidrocarboxi que tienen 1 - 20 átomos de carbono o un halógeno. Los hidrocarbilos adecuados incluyen arilo, alquilo, alqueno, alquilarilo o aril alquilo. Cada Q es preferiblemente halógeno. El dicloruro de etilen bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) circonio es un compuesto bis tetrahidroindenilo particularmente preferido.

Los catalizadores de cromo soportados en sílice son típicamente sometidos a una etapa inicial de activación al aire con una temperatura de activación elevada. La temperatura de activación está preferiblemente en el rango de 500 a 850 °C, más preferiblemente 600 a 750 °C.

En el proceso de la invención, se suministra el primer reactor de la serie con catalizador y el cocatalizador junto con el diluyente y del monómero, y se suministra cada reactor posterior con, al menos, monómero, en particular etileno y con la suspensión surgiendo de un reactor precedente de la serie, conteniendo esta mezcla al catalizador, al cocatalizador y una mezcla de los polímeros producidos en un reactor precedente de la serie. Opcionalmente es posible suministrar un segundo reactor y/o, si procede, al menos uno de los siguientes reactores con catalizador fresco y/o cocatalizador. Sin embargo, es preferible introducir el catalizador y el cocatalizador exclusivamente en un primer reactor.

### Ejemplos

Los siguientes Ejemplos describen la fabricación de una composición que contiene polímeros de etileno que se lleva a cabo en suspensión en isobutano en dos reactores de bucle de igual volumen conectados en serie. Se elaboró 54% en peso de un copolímero de etileno/1-hexano de alto peso molecular en el primer reactor luego se lo transfirió al segundo reactor, donde se elaboró 46% en peso de un polímero de etileno de bajo peso molecular. El catalizador empleado fue un catalizador de Ziegler-Natta que contiene, en peso: Ti: 17; Cl: 41; Al: 2; Mg: 5.

Se introdujeron continuamente isobutano, etileno, 1-hexeno, trietilaluminio y el catalizador anterior en el primer reactor de bucle y se llevó a cabo la polimerización del etileno en esta mezcla con el propósito de formar el copolímero (A). Esta mezcla, incluido el copolímero (A), fue continuamente retirada del primer reactor e introducida en un segundo reactor de bucle del mismo volumen que el primero, operando a una temperatura de 90 °C y una presión de 2,1 MPa g, al mismo tiempo que hidrógeno y etileno e isobutano adicionales, y se llevó a cabo allí la polimerización del etileno con el propósito de formar el polímero (B). El polímero (B) era una fracción de bajo peso molecular que contenía algo de 1-hexeno arrastrado desde el primer reactor.

En todos los tres Ejemplos la relación de la concentración de etileno en el segundo reactor con relación a aquella en el primer reactor fue de menos de 5 y permaneció constante, y por lo tanto la relación de la actividad promedio en el segundo reactor con respecto a la actividad promedio en el primer reactor estaba entre ser como 0,25 y 1,5, donde la actividad promedio en cada reactor se define como la cantidad de polietileno producida en el reactor (kgPE) / [concentración de etileno en el reactor (% en moles) x tiempo de permanencia en el reactor (horas) x el peso del catalizador en el reactor (g)]. La cantidad de catalizador en cada reactor era la misma y podría por lo tanto ser ignorada. Así, en el Ejemplo 1 por ejemplo, la actividad en el reactor 1 podría considerarse como  $166/(2,42 \times 1,57) = 43,7$ , y la actividad en el reactor 2 podría considerarse como  $145/(5,4 \times 1,02) = 26,4$ , dando una relación de actividad en el segundo reactor con respecto a la actividad en el primer reactor de  $26,4/43,7 = 0,6$ .

La Tabla 1 a continuación contienen los parámetros de la polimerización que fueron los mismos en los tres Ejemplos.

Tabla 1

Reactor 1		
Temperatura	°C	79
Relación de hidrógeno/etileno	mol/mol	0,015
Relación de 1-hexeno/etileno	mol/mol	1,41
Tiempo de permanencia	H	1,57
HLMI	g/10 min	1,12
Densidad	kg/m <sup>3</sup>	925,9
Reactor 2		
Temperatura	°C	90
Relación de hidrógeno/etileno	mol/mol	0,18
Relación de 1-hexeno/etileno	mol/mol	0,55
Tiempo de permanencia	H	1,02
MI <sub>5</sub>	g/10 min	0,71
MI <sub>2</sub>	g/10 min	0,22
Densidad	kg/m <sup>3</sup>	946,5
Propiedades calculadas		
Densidad de LMW	kg/m <sup>3</sup>	972
LMW – MI <sub>2</sub>	g/10 min	150
Incorporación de C6 de HMW	g/kg	160
Fracción de HMW	% en peso	53,4
Fracción de LMW	% en peso	46,6
Productividad	kgPE/gcata	37,5
Relación de la actividad promedio R2/R1		0,60
<p>LMW = bajo peso molecular  HMW = alto peso molecular</p> <p>Los índices de fluidez del fundido MI<sub>2</sub> y MI<sub>5</sub> denotan los índices de fluidez del fundido medidos de acuerdo con ISO Estándar 1133 a una temperatura de 190 °C bajo cargas de 2,16 kg y 5 kg respectivamente. El índice de fluidez del fundido HLMI se entiende que denota el índice de fluidez del fundido medido de acuerdo con ISO Estándar 1133 a una temperatura de 190 °C bajo una carga de 21,6 kg.</p>		

**Ejemplo 1**

La Tabla 2 contiene las condiciones de polimerización específicas para el **Ejemplo 1**.

Tabla 2

Reactor 1		
Concentración de etileno	% en moles	2,42
Tasa de producción	kg/h	166
Concentración de sólidos	% en peso	24
Reactor 2		
Concentración de etileno	% en moles	5,4
Tasa de producción	kg/h	145
Tasa de producción total	kg/h	311
Concentración de sólidos	% en peso	28

5 La suspensión que contenía al polímero de etileno fue continuamente retirada del segundo reactor y transferida a un tanque de purga operando a una presión de 0,8 MPa g y una temperatura de 70, como resultado de lo cual se purgaron 100% en moles del líquido presente. Estos fueron recondensados luego a una temperatura de 25 °C y 0,8 MPa g sin ninguna nueva compresión. Los sólidos recuperados del recipiente de purga fueron pasados a un recipiente secundario de purga para remover residuos volátiles potenciales y luego recuperados.

10 En la Tabla 2 anterior se muestran las comisiones de la polimerización. Se seleccionó la relación molar de hidrógeno/etileno de 0,18 como objetivo del producto deseado y se escogió una concentración molar de etileno en el segundo reactor de 5,4% en moles para satisfacer la presente invención. Esto produjo un contenido de hidrógeno de 1,0% en moles. Esta composición permaneció inalterada cuando entró al tanque de purga.

15 La invención requiere que sea satisfecha la ecuación  $C_{\text{livianos}} < 7 + 0,07(40 - T_c) + 4,4(P_c - 0,8) - 7(C_{\text{H}_2}/C_{\text{Et}})$ . Aquí,  $C_{\text{livianos}}$  era 6,4% en moles,  $T_c$  era 25 °C y  $P_c$  era 0,8 MPa g, lo cual significa que la ecuación se convierte en  $C_{\text{livianos}} < 7 + 0,07(40 - 25) + 4,4(0,8 - 0,8) - 7(1/5,4)$  que es  $C_{\text{livianos}} < 7 + 1,05 - 1,30 = 6,75\%$  en moles. Por lo tanto, puede observarse que se satisfacen la ecuación. En este caso se condensaron nuevamente 98,2% en moles del material purgado de esta composición en el tanque de purga, sin necesidad de comprimir nuevamente o de un enfriamiento sustancial. Por lo tanto, únicamente 1,8% en moles del material purgado de esta composición requirió ser comprimido nuevamente. La baja proporción de material que requiere nueva compresión proporciona dos beneficios principales. Primero, el tamaño del equipo requerido para llevar a cabo la nueva compresión y la etapa de reciclaje, incluyendo compresor, bombas, y dispositivos de separación tales como columnas de destilación y membranas, pueden reducirse. Segundo, el consumo de energía para esta etapa del proceso puede ser reducido también significativamente. La reducción en el tamaño del compresor es particularmente benéfica, ya que es una pieza muy costosa del equipo y utiliza una gran cantidad de energía.

### Ejemplo 2

25 Esta polimerización fue llevada a cabo bajo las mismas condiciones que las del Ejemplo 1, como se resume en las Tablas 1 y 2.

30 La suspensión que contiene al polímero de etileno fue continuamente retirada del segundo reactor y transferida a un tanque de purga que opera con una presión de 1,2 MPa g y una temperatura de 78,5 °C, como resultado de lo cual se purgaron aproximadamente 80% en moles del líquido presente. Estos fueron recondensados luego a una temperatura de 25 °C y 1,2 MPa g sin ninguna nueva compresión. Los sólidos recuperados del recipiente de purga fueron pasados a un recipiente secundario de purga para remover residuos volátiles potenciales y luego recuperados.

35 La invención requiere que sea satisfecha la ecuación  $C_{\text{livianos}} < 7 + 0,07(40 - T_c) + 4,4(P_c - 0,8) - 7(C_{\text{H}_2}/C_{\text{Et}})$ . Aquí,  $C_{\text{livianos}}$  era 6,4% en moles,  $T_c$  era 25 °C y  $P_c$  era 1,2 MPa g, lo cual significa que la ecuación se convierte en  $C_{\text{livianos}} < 7 + 0,07(40 - 25) + 4,4(1,2 - 0,8) - 7(1/5,4)$  que es  $C_{\text{livianos}} < 7 + 1,05 + 1,76 = 8,51\%$  en moles. Por lo tanto, puede observarse que se satisfacen la ecuación. En este caso se condensaron nuevamente 98,7% en moles del material purgado de esta composición en el tanque de purga, sin necesidad de comprimir nuevamente o de un enfriamiento sustancial. Por lo tanto, únicamente 1,3% en moles del material purgado de esta composición requirió ser comprimido nuevamente.

**Ejemplo 3**

5 En el Ejemplo 3, se incrementó la concentración molar de etileno en ambos reactores comparado con los Ejemplos 1 y 2 sin cambiar la velocidad de flujo el catalizador, la relación de hidrógeno con respecto al etileno o el tiempo de permanencia (como se muestra en la Tabla 1). Por lo tanto la velocidad de producción en ambos reactores fue superior y el % en peso de sólidos fue superior también, como se muestra en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3

Reactor 1		
Concentración de etileno	% en moles	3,76
Tasa de producción	kg/h	258
Concentración de sólidos	% en peso	37
Reactor 2		
Concentración de etileno	% en moles	8,4
Tasa de producción	kg/h	226
Tasa de producción total	kg/h	484
Concentración de sólidos	% en peso	43

10 El proceso de tratamiento corriente abajo fue el mismo que para el Ejemplo 1. En este caso también, 100% en moles de líquido fue purgado en el tanque de purga. Como resultado, con el propósito de satisfacer la presente invención, la concentración molar de los componentes  $C_{livianos}$  también requirió ser la misma (6,75% en moles). Sin embargo, el valor efectivo de  $C_{livianos}$  en este caso fue de  $8,4 + 0,18 * 8,4 = 9,91\%$  en moles. Por lo tanto este Ejemplo se encuentra claramente fuera del alcance de la presente invención.

15 Como resultado, únicamente 95% en moles del material purgado de esta composición en el tanque de purga fue consensado sin la necesidad de una nueva compresión y/o de enfriamiento sustancial. Por lo tanto, 5% en moles del material purgado de esta composición requirieron ser comprimidos nuevamente - casi tres veces más que en el Ejemplo 1. El beneficio de la presente invención se puede observar claramente a partir de la comparación de los Ejemplos 1 y 3. La necesidad de comprimir nuevamente o de enfriar sustancialmente 5% en moles en vez de 1,8% en moles de la corriente requerirá de un equipo capaz de manejar casi tres veces el volumen de material, con un incremento similarmente grande en el consumo de energía.

## REIVINDICACIONES

1. Proceso para producción de un polietileno multimodal en al menos dos reactores conectados en serie, en el cual se elaboran 20 - 80% en peso de un primer polímero en suspensión en un primer reactor y se elaboran 80 - 20% en peso de un segundo polímero en suspensión en un segundo reactor en presencia del primer polímero, y se retira una corriente o suspensión que contiene el polímero resultante del segundo reactor y se lo transfiere a un tanque de purga que opera a una presión y temperatura de tal manera que se retira de allí al menos 50% en moles del componente líquido de la suspensión, o el componente no polimérico de la corriente que entra al tanque de purga como vapor, en donde la concentración en la corriente o suspensión que entra al tanque de purga de los componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50 g/mol,  $C_{\text{livianos}}$  (% en moles), satisface la ecuación  $C_{\text{livianos}} < 7 + 0,07(40 - T_c) + 4,4(P_c - 0,8) - 7(C_{\text{H}_2}/C_{\text{Et}})$  donde  $T_c$  y  $P_c$  son respectivamente la temperatura (en °C) y la presión (MPa g) en el lugar donde se condensa el vapor retirado del tanque de purga, y  $C_{\text{H}_2}$  y  $C_{\text{Et}}$  son las concentraciones molares en el tanque de purga de hidrógeno y de etileno respectivamente.
2. Proceso de acuerdo a la reivindicación 1, en donde una corriente es retirada del segundo reactor y transferida a un tanque de purga que opera a una presión y temperatura tal que al menos 50% en moles del componente no polimérico de la corriente que entra al tanque de purga es retirado del tanque de purga como vapor, en donde la concentración de la corriente que entra al tanque de purga de los componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50 g/mol,  $C_{\text{livianos}}$  (% en moles), satisface la ecuación  $C_{\text{livianos}} < 7 + 0,07(40 - T_c) + 4,4(P_c - 0,8) - 7(C_{\text{H}_2}/C_{\text{Et}})$  donde  $T_c$  y  $P_c$  son respectivamente la temperatura (en °C) y la presión (MPa g) en el lugar donde se condensa el vapor retirado del tanque de purga, y  $C_{\text{H}_2}$  y  $C_{\text{Et}}$  son las concentraciones molares en el tanque de purga de hidrógeno y de etileno respectivamente.
3. Proceso de acuerdo a la reivindicación 1, en donde una suspensión es retirada del segundo reactor y transferida a un tanque de purga que opera a una presión y temperatura tal que al menos 50% en moles del componente líquido de la suspensión es retirado del tanque de purga como vapor, en donde la concentración en la suspensión que entra al tanque de purga de los componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50 g/mol,  $C_{\text{livianos}}$  (% en moles), satisface la ecuación  $C_{\text{livianos}} < 7 + 0,07(40 - T_c) + 4,4(P_c - 0,8) - 7(C_{\text{H}_2}/C_{\text{Et}})$  donde  $T_c$  es la temperatura de condensación (°C) de dicho vapor,  $P_c$  es la presión (MPa g) en el lugar donde se condensa el vapor retirado del tanque de purga, y  $C_{\text{H}_2}$  y  $C_{\text{Et}}$  son las concentraciones molares en el tanque de purga de hidrógeno y de etileno respectivamente.
4. Proceso de acuerdo a cualquier reivindicación precedente, en donde la concentración en el segundo reactor de los componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50 también satisface la ecuación  $C_{\text{livianos}} < 7 + 0,07(40 - T_c) + 4,4(P_c - 0,8) - 7(C_{\text{H}_2}/C_{\text{Et}})$ , donde  $C_{\text{livianos}}$ ,  $C_{\text{H}_2}$  y  $C_{\text{Et}}$  en este caso son las concentraciones de componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50, hidrógeno y etileno respectivamente en el segundo reactor y  $T_c$  y  $P_c$  son como se definió en la reivindicación 1.
5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la concentración en la corriente o suspensión que entra al tanque de purga de hidrógeno, etileno y los componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50 es la misma que la concentración de hidrógeno, etileno y los componentes que tiene un peso molecular por debajo de 50 en el segundo reactor.
6. Proceso de acuerdo a cualquier reivindicación precedente, en donde se elabora un polímero de alto peso molecular (HMW) en suspensión en el primer reactor y se elabora un polímero de bajo peso molecular (LMW) en suspensión en el segundo reactor en presencia del primer polímero.
7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en donde la relación de la actividad promedio en el segundo reactor de LMW con relación a la actividad promedio en el primer reactor de HMW es de 0,25 y 1,5 en donde la actividad promedio en cada reactor se define como la tasa de polietileno producida en el reactor (kgPE/h) / [concentración de etileno en el reactor (% en moles) x tiempo de permanencia en el reactor (horas) x la velocidad de alimentación del catalizador en el reactor (g/h)], siendo el período de permanencia definido como la [masa del polímero en el reactor (kg)/la velocidad de salida del polímero del reactor (kg/h)].
8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 6 ó 7, en donde la relación de la concentración de etileno (en % en moles) en el segundo reactor con respecto a aquella en el primer reactor es de 5 o menos, preferiblemente de 3 o menos, y más preferiblemente de 2,5 o menos.
9. Proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en donde la concentración de etileno en el segundo reactor es menor a 8% en moles, preferiblemente entre 1,5% en moles y 8% en moles.
10. Proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde se elabora un polímero de bajo peso molecular (LMW) en suspensión en el primer reactor y se elabora un polímero de alto peso molecular (HMW) en suspensión en el segundo reactor en presencia del primer polímero.
11. Proceso de acuerdo a la reivindicación 10, en donde la relación de la actividad promedio en el segundo reactor de HMW con relación a la actividad promedio en el primer reactor de LMW es de 1,5 y 0,25, en donde la actividad

promedio en cada reactor se define como la tasa de polietileno producida en el reactor (kgPE/h) / [concentración de etileno en el reactor (% en moles) x tiempo de permanencia en el reactor (horas) x la velocidad de alimentación del catalizador en el reactor (g/h)], siendo el período de permanencia definido como la [masa del polímero en el reactor (kg)/la velocidad de salida del polímero del reactor (kg/h)].

- 5 12. Proceso de acuerdo a la reivindicación 10 u 11, en donde la relación de la concentración de etileno (en % en moles) en el segundo reactor con respecto a aquella en el primer reactor es de 5 o menos, preferiblemente de 3 o menos, y más preferiblemente de 2 o menos.
13. Proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en donde la concentración de etileno en el segundo reactor es menor a 8% en moles, preferiblemente entre 2% en moles y 8% en moles.
- 10 14. Proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la concentración de componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50 en la suspensión que entra al tanque de purga es controlada por medio de un tratamiento de polimerización posterior, en el cual las condiciones entre el segundo reactor y el tanque de purga son controladas para garantizar que tenga lugar una polimerización adicional antes de entrar al tanque de purga, consumiendo así algunos de los componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50.
- 15 15. Proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la concentración de componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50 en la suspensión que entra al tanque de purga es controlada ya sea por medio de la introducción del líquido adicional en la suspensión en la medida que pasa a través de la línea de transferencia entre el segundo reactor y el tanque de purga, y/o por medio del ajuste de la concentración de sólidos de la suspensión en la medida en que pasa a través de dicha línea de transferencia.
- 20 16. Proceso de acuerdo a cualquier reivindicación precedente, en donde el vapor retirado del tanque de purga es enfriado a una temperatura entre 15 y 50 °C, preferiblemente entre 15 y 40 °C, después de lo cual al menos 98% en moles es reciclado a un reactor de polimerización.
17. Proceso de acuerdo a cualquier reivindicación presente, en donde los reactores son reactores de bucle, preferiblemente reactores de bucle llenos de líquido.



**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN**

Este listado de referencias citado por el solicitante es únicamente para conveniencia del lector. No forma parte del documento europeo de la patente. Aunque se ha tenido gran cuidado en la recopilación, no se pueden excluir los errores o las omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad en este sentido.

**5 Documentos de patente citados en la descripción**

- WO 9947251 A [0007]
- EP 500944 A [0065]
- WO 05080457 A [0009]