



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 493**

51 Int. Cl.:
C08F 10/02 (2006.01)
C08F 297/08 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)
C08F 2/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01986305 .9**
96 Fecha de presentación : **02.10.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1322681**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.07.2003**

54 Título: **Procedimiento de producción de resinas de polietileno bimodal.**

30 Prioridad: **04.10.2000 EP 00121646**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.08.2011

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

72 Inventor/es: **Marechal, Philippe**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 363 493 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de resinas de polietileno bimodal

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir resinas de polietileno bimodal, en particular tales resinas para su uso como resinas para tuberías o como resinas de moldeo por soplado o para película. Del modo más particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir resinas de polietileno bimodal en dos reactores en serie.

Se sabe producir resinas de polietileno para su uso como resinas de moldeo por soplado o para película o para tuberías en dos reactores en serie en un procedimiento de bucle de suspensión completa líquida. Uno de los reactores produce una fracción de peso molecular alto y el otro de los reactores produce una fracción de peso molecular bajo. La resina bimodal resultante, que comprende una mezcla química de las dos fracciones tiene una aplicación particular, por ejemplo, para su uso como una resina para tuberías que muestre buenas propiedades mecánicas tales como resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (ESCR) y resistencia al crecimiento lento de grieta. Se sabe que para mejorar las propiedades mecánicas de la resina, se desea separar lo más lejos posible las reacciones de polimerización que se producen en los dos reactores de modo que la diferencia en la densidad y en el peso molecular entre las dos fracciones de resina se potencie para cualquier densidad señalada dada de la resina. Aunque se conoce un número de procedimientos en la técnica para potenciar la separación de las reacciones de polimerización que se producen en los dos reactores, sin embargo, todavía existe una necesidad en la técnica para una mejora del procedimiento de polimerización para la producción de resinas para tuberías de polietileno bimodal que incremente aún adicionalmente la independencia del reactor. Algunos de estos procedimientos se dan a conocer por ejemplo en los siguientes documentos de la técnica anterior:

El documento EP-A-649.860 da a conocer el procedimiento para copolimerizar etileno en dos reactores de bucle llenos de líquido conectados en serie, en el que el comonomero se introduce en el primer reactor, en el que la fracción de peso molecular alto del polímero se produce en el primer reactor y la fracción de peso molecular bajo se produce en el segundo reactor y en el que la transferencia del primer al segundo reactor se hace funcionar a través de uno o más ramales de sedimentación.

El documento EP-A-580.930 da a conocer un procedimiento para homo- o copolimerizar etileno en dos reactores de bucle llenos de líquido conectados en serie, en el que el comonomero se introduce en el primer reactor y en el que la concentración de hidrógeno es muy baja en el primer reactor y muy alta en el segundo reactor.

El documento EP-A-897.934 da a conocer un procedimiento para preparar polímeros de etileno en dos reactores conectados en serie en el que un homopolímero que tiene un índice de flujo de fusión MI2 de 5 a 1000 g/10 min se forma en el primer reactor y un copolímero de etileno y hexeno que tiene un índice de flujo de fusión MI5 de 0,01 a 2 g/10 min se forma en el segundo reactor. El documento EP-A-832.905 da a conocer un procedimiento para preparar homo- o copolímeros de etileno en dos reactores de bucle llenos de líquido conectados en serie, en presencia de un catalizador basado en cromo, en el que un homopolímero de etileno de peso molecular bajo se produce en el primer reactor y un homo- o copolímero de etileno de peso molecular alto se produce en el segundo reactor.

El documento WO 92/12181 da a conocer un procedimiento para homo- o copolimerizar eteno en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta y un posible comonomero e hidrógeno. La polimerización se lleva a cabo en un reactor de bucle a una temperatura mayor que la temperatura crítica, pero menor que la temperatura de fusión de eteno, y a una presión mayor que la presión crítica de la mezcla.

El documento EP-A-1 118 626 que tiene una fecha de prioridad de 18 de enero de 2000 y se publicó el 11 de enero de 2001 se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición de poliolefinas en al menos dos reactores conectados en serie. La suspensión de polímero producida en el primer reactor que contiene un diluyente se pasa a través de un hidrociclón desde el que se separa un flujo que comprende el diluyente y una suspensión concentrada de partículas de polímero, que se introduce además en un reactor de polimerización posterior.

En reactores de bucle de suspensión individuales para la producción de resinas de polietileno monomodales, se sabe que si la bomba que se proporciona en el reactor de bucle para hacer circular la suspensión alrededor del bucle está provista de una salida de potencia alta, esto puede dar lugar a una concentración de sólidos mayor en la suspensión que circula alrededor del reactor. Además, la concentración de sólidos también se puede incrementar usando una bomba de circulación que tiene un diámetro que es mayor que el diámetro del tubo del reactor. Esto se logra proporcionando un aumento de tamaño situado en el tubo del reactor en la localización de la hélice o las paletas de la bomba. Además, se sabe que la sustitución de los ramales de sedimentación convencionales en un reactor de bucle de suspensión, que se proporcionan para extraer de forma periódica y secuencial la esponja de polietileno mediante la denominada "extracción continua del producto" también puede dar lugar a una concentración de sólidos mayor en el reactor.

La presente invención proporciona un procedimiento para producir resinas de polietileno bimodal en dos reactores en serie, comprendiendo el procedimiento:

- i) producir una primera fracción de resina de polietileno en un primer reactor de bucle de suspensión en un

diluyente en presencia de un catalizador, alimentando el primer reactor con una alimentación de etileno y diluyente que tiene un contenido en etileno de al menos el 70% en peso basado en el peso del diluyente, siendo la fracción de sólidos de la suspensión que circula alrededor del primer reactor de bucle de suspensión superior al 45% en peso basado en la suma del peso de PE y del peso del diluyente y,

- 5 ii) producir una segunda fracción de resina de polietileno en un segundo reactor de bucle de suspensión, conectado en serie con el primer reactor, en el diluyente en presencia de los catalizadores,

transfiriéndose de forma continua la fracción de resina de polietileno del primer reactor al segundo reactor a través de al menos un ramal de sedimentación y pasando la primera fracción de resina de polietileno del primer reactor al segundo reactor junto con el catalizador, produciendo uno de los reactores primero y segundo una fracción de resina que tiene un índice de fusión de alta carga de menos de 5 g/10 min cuando se mide de acuerdo con el procedimiento ASTM D 1238 (190°C/21,6 kg), teniendo el otro un índice de fusión mayor de 10 g/10 min cuando se mide de acuerdo con el procedimiento ASTM D 1238 (190°C/2,16 kg).

En el aspecto preferido de la invención, opcionalmente, el catalizador es un catalizador de Ziegler-Natta y la alimentación de etileno y diluyente para el primer reactor tiene un contenido en etileno de desde el 70 hasta el 250% en peso basado en el peso del diluyente.

En un aspecto preferido alternativo de la invención, el catalizador es un catalizador de metaloceno y la alimentación de etileno y diluyente para el primer reactor tiene un contenido en etileno de desde el 70 hasta el 250% en peso basado en el peso del diluyente.

Preferentemente, la fracción de peso molecular relativamente alto se polimeriza en el primer reactor por copolimerización de etileno y un comonómero que comprende al menos una α -olefina que tiene de desde 3 hasta 12 átomos de carbono. Los comonómeros preferidos con buteno, hexeno y octeno, siendo el más preferido 1-hexeno. Preferentemente, la concentración de comonómero es de desde el 2 hasta el 15% en peso basado en el peso del diluyente.

Preferentemente, la fracción de resina de polietileno de peso molecular relativamente bajo se produce en el segundo reactor por homopolimerización de etileno en presencia de hidrógeno. Preferentemente, el hidrógeno está presente en el segundo reactor en una cantidad de desde casi el 0 al 5% en moles basado en el peso del diluyente en el segundo reactor. Cerca del 0% en volumen se produce por ejemplo con catalizadores de metaloceno que consumen la mayor parte del hidrógeno alimentado al reactor.

La presente invención se basa en el descubrimiento por el presente inventor de que cuando las resinas de polietileno bimodal se producen en dos reactores en serie, la utilización del incremento en el contenido en sólidos en el primer reactor logrando una proporción mínima de alimentación de monómero de etileno con respecto a la alimentación de diluyente en el primer reactor, con independencia de si el primer reactor produce la fracción de peso molecular relativamente alto o la fracción de peso molecular relativamente bajo de la última mezcla de resina de polietileno bimodal, esto puede dar lugar a potenciar la independencia del reactor entre los reactores primero y segundo. En consecuencia esto tiende a potenciar las propiedades de la mezcla de resina de polietileno, particularmente cuando la mezcla es para su uso como una resina para tuberías. Más particularmente, la resistencia al crecimiento lento de grieta, tal como se determina mediante una prueba de deformación total por entalladura (FNCT) o una prueba de tubería entallada (NPT) se incrementa ampliamente por el procedimiento de la presente invención. Además, la resina producida, de acuerdo con la invención ha mejorado la resistencia a la propagación rápida de grietas tal como se mide por la prueba de tensión del impacto de Charpy. Además, el uso de un contenido en sólidos mayor y el incremento de la alimentación de etileno en el primer reactor también incrementa la productividad del catalizador.

Las realizaciones de la presente invención se describirán ahora a modo de ejemplo sólo con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La figura 1 es un diagrama esquemático de un aparato que comprende dos reactores de bucle de suspensión conectados en serie para su uso en una realización del procedimiento para producir resinas de polietileno bimodal, de acuerdo con la presente invención;

La figura 2 es una vista esquemática ampliada de parte de un ramal de sedimentación del primer reactor de bucle de suspensión del aparato de la figura 1;

La figura 3 es una gráfica que muestra esquemáticamente la relación entre la cantidad de esponja de polietileno recuperado de una región del ramal de sedimentación mostrado en la figura 2 con el contenido en sólidos de la suspensión en el primer reactor;

La figura 4 es una gráfica que muestra esquemáticamente la relación entre la proporción de alimentación de C2/diluyente para el reactor sin sedimentación y el contenido en sólidos en el reactor;

La figura 5 es una gráfica que muestra esquemáticamente la relación entre C2/diluyente para el reactor al 100% de sedimentación y la densidad a granel de esponja en el reactor; esto está próximo a la proporción de

alimentación de C2/diluyente máxima para una densidad a granel dada;

La figura 6 es una gráfica que muestra esquemáticamente la relación entre el contenido máximo en sólidos en el reactor y la densidad a granel de esponja en el reactor; y

5 La figura 7 es una gráfica que muestra esquemáticamente la relación entre la resistencia al crecimiento lento de grieta tal como se determina por la prueba de tubería entallada (NPT) y la densidad de la esponja de polietileno en el primer reactor.

En referencia a la figura 1, se muestra esquemáticamente un aparato para producir resinas de polietileno bimodal de acuerdo con la invención en dos reactores en serie. El aparato, diseñado generalmente como 2, comprende un primer reactor de bucle de suspensión 4 y un segundo reactor de bucle de suspensión 6 conectado en serie a él y posterior a él. El primer reactor de bucle de suspensión 4 está provisto de una alimentación, indicada como alimentación n.º 1, a lo largo de una línea de entrada 8. La alimentación n.º 1 comprende el monómero de etileno, uno de (a) un comonómero que comprende al menos una α -olefina que tiene desde 3 hasta 12 átomos de carbono o (b) hidrógeno, y un catalizador. El catalizador puede comprender un catalizador de Ziegler-Natta, un catalizador basado en cromo, en particular que comprende óxido de cromo depositado sobre un soporte tal como sílice, un catalizador de metaloceno o un catalizador de LTM (metal de transición tardío). El reactor de bucle de suspensión 4 es de construcción generalmente conocida y está provisto de un ramal de sedimentación 10 que depende de forma descendente del primer reactor de bucle de suspensión 4. En esta realización, el ramal de sedimentación 10 está situado en la parte superior 9. En el fondo del ramal de sedimentación 10 se proporciona una válvula 12 para la retirada selectiva y periódica de la espuma de polietileno del ramal de sedimentación 10. En reactores a gran escala, hay una serie de ramales (como el 10) y válvulas correspondientes (como la 12) que operan sucesivamente. Para la extracción continua de producto, la válvula 12 permanece abierta. Una línea de salida 14 comunica la válvula 12 con el segundo reactor de bucle de suspensión 6 para la alimentación desde el primer reactor de bucle de suspensión 4 hasta el segundo reactor de bucle de suspensión 6 de la primera fracción de resina de polietileno producida en el primer reactor de bucle de suspensión junto con el catalizador. El primer reactor de bucle de suspensión 4 está provisto adicionalmente de una bomba 16 que incluye una hélice 18 accionada por un motor 20. La hélice 18 está situada en una parte inferior 22 del primer reactor de bucle de suspensión 4 y la parte inferior 22 está provista de un diámetro interno incrementado (D) en comparación con el diámetro interno (d) de las restantes partes del primer reactor de bucle de suspensión 4.

El segundo reactor de bucle de suspensión 6 también está provisto de una respectiva línea de entrada 24 a través de la que se alimentan una alimentación (alimentación n.º 2) de monómero de etileno adicional y uno de (a) un comonómero que comprende una α -olefina que tiene desde 3 hasta 12 átomos de carbono o (b) hidrógeno, al segundo reactor de bucle de suspensión 6. El segundo reactor de bucle de suspensión 6 también está provisto de un respectivo ramal de sedimentación 26 y válvula asociada 28, en esta realización situada en una parte superior 29 del segundo reactor de bucle de suspensión 6. Se proporciona una línea de salida 30 en el extremo posterior de la válvula 28 para alimentar la última resina de polietileno bimodal, que comprende una mezcla de las fracciones de resina de polietileno primera y segunda producidas respectivamente en los reactores primero y segundo 4,6, para un procesamiento adicional, por ejemplo por una extrusora (no mostrado).

El segundo reactor de bucle de suspensión 6 está provisto adicionalmente de una respectiva bomba 32 que comprende una hélice 34 accionada por un motor 36.

40 En un aspecto del procedimiento de la invención, se produce una fracción de resina de polietileno de peso molecular relativamente alto en el primer reactor de bucle de suspensión 4 por copolimerización de etileno y el comonómero y se produce una fracción de resina de polietileno de peso molecular relativamente bajo en el segundo reactor de bucle de suspensión 6 por homopolimerización de etileno en presencia de hidrógeno. En un aspecto alternativo de la invención, se produce la fracción de resina de peso molecular bajo en el primer reactor de bucle de suspensión 4 y se produce la fracción de peso molecular alto en el segundo reactor de bucle de suspensión 6. Para cada aspecto, se ha encontrado que el uso de una concentración de sólidos alta en el primer reactor de bucle da lugar a una mejora en las propiedades mecánicas de la mezcla de resina de polietileno bimodal.

De acuerdo con el procedimiento de la invención, la suspensión que circula alrededor del primer reactor de bucle de suspensión 4 por la bomba 16 tiene un contenido en sólidos de al menos el 45% en peso basado en el peso del diluyente.

El mayor contenido en sólidos en el primer reactor de bucle se logra siempre que la alimentación del primer reactor de bucle de suspensión 4 tenga un contenido en etileno de al menos el 70% en peso basado en el peso del diluyente, más preferentemente desde el 85 hasta el 250% en peso, aún más preferentemente por encima del 90% en peso para catalizadores de Ziegler-Natta y preferentemente desde el 90 hasta el 250% en peso, más preferentemente por encima del 110% en peso, basado en el peso del diluyente, para un catalizador de metaloceno.

La presente invención se puede emplear no sólo para producir resinas para tuberías sino también resinas para película y resinas para moldeo por soplado que muestran una mejora en las propiedades mecánicas, en particular una mejora en la resistencia al crecimiento lento de grieta.

Por ejemplo, la presente invención puede producir resinas para tuberías PE100 con una concentración del 50/50% en peso entre las fracciones de peso molecular bajo y de peso molecular alto. La fracción de peso molecular alto puede tener una densidad menor de 0,930 g/cc, lo más preferentemente menor de 0,926 g/cc, en particular siendo la densidad menor de 0,928 g/cc para catalizadores de metaloceno, y lo más particularmente menor de 0,925 g/cc para catalizadores de metaloceno. La fracción de peso molecular alto puede tener de forma correspondiente índice de fusión de alta carga (HLMI) medido de acuerdo con los procedimientos de ASTM D 1238 a una carga de 21,6 kg y una temperatura de 190°C de menos de 1 g/10 min, más preferentemente menor de 0,5 g/10 min, con los correspondientes valores de menos de 2,5 g/10 min para catalizadores de metaloceno, más preferentemente menor de 1 g/10 min para catalizadores de metaloceno. Para la fracción de peso molecular bajo, la densidad es preferentemente mayor de 0,958 g/cc, normalmente mayor de 0,950 g/cc para catalizadores de metaloceno, y lo más preferentemente la fracción de peso molecular bajo es homopolímero puro. La fracción de peso molecular bajo tiene preferentemente un índice de fusión MI2 medido de acuerdo con los procedimientos de ASTM D 1238 a una carga de 2,16 kg y una temperatura de 190°C de al menos 20 g/10 min, más preferentemente por encima de 35 g/10 min.

Por ejemplo, la presente invención puede producir resinas para película MDPE con una concentración del 50/50% en peso entre las fracciones de peso molecular bajo y de peso molecular alto. La fracción de peso molecular alto puede tener una densidad de menos de 0,920 g/cc, lo más preferentemente menor de 0,917 g/cc. La fracción de peso molecular alto puede tener de forma correspondiente un índice de fusión de alta carga (HLMI) de menos de 5 g/10 min, más preferentemente menor de 2,5 g/10 min. Para la fracción de peso molecular bajo, la densidad varía preferentemente desde 0,940 g/cc hasta homopolímero puro, normalmente desde 0,950 g/cc hasta homopolímero puro. La fracción de peso molecular bajo tiene preferentemente un índice de fusión MI₂ mayor de 10 g/10 min, más preferentemente mayor de 24 g/10 min.

Todos estos intervalos dependen de la fracción de peso de peso molecular alto en el producto final. Los datos en el presente documento son para una proporción de 50/50 entre las fracciones de peso molecular alto y de peso molecular bajo. Por ejemplo, la reducción de la fracción de peso molecular alto disminuye la densidad de la resina de peso molecular alto a una densidad de resina final constante. Normalmente, para resinas para tuberías, la mezcla comprende desde el 35 hasta el 65% en peso de la fracción de peso molecular alto, más preferentemente desde el 40 hasta el 57% en peso de la fracción de peso molecular alto. Para resinas para película, el intervalo es más amplio dependiendo de las propiedades de la resina clave que se requieran. Normalmente, la fracción de peso molecular alto comprende desde el 30 hasta el 75% en peso de la mezcla.

En el primer reactor de bucle de suspensión 4, se polimeriza la primera fracción de resina de polietileno y progresivamente la esponja de resina de polietileno se sedimenta en el ramal de sedimentación 10. Una vista esquemática ampliada del ramal de sedimentación 10 se ilustra en la figura 2. Se puede ver que la esponja de resina de polietileno 38 se ha sedimentado progresivamente en el fondo del ramal de sedimentación 10. La válvula 12 está normalmente cerrada. Cuando se desea transferir la primera fracción de resina de polietileno 38 desde el primer reactor de bucle de suspensión 4 al segundo reactor de bucle de suspensión 6, junto con el catalizador en él, se abre la válvula 12 y se transfiere un volumen V, como se muestra en la figura 2, tanto de la esponja de resina de polietileno 38 como de una proporción menor de suspensión 40, a lo largo de la línea de salida 14 al segundo reactor de bucle de suspensión 6.

Para potenciar la independencia del reactor entre los reactores de bucle de suspensión primero y segundo 4,6, se desea que se minimice la proporción de suspensión 40 en el volumen V. Esto no sólo garantiza una eficiencia máxima en la transferencia de la primera fracción de resina de polietileno 38 desde el primer reactor 4 al segundo reactor 6, sino que también garantiza que la transferencia del comonomero o de hidrógeno, dependiendo, respectivamente, de si se polimeriza o no la fracción de peso molecular alto o de peso molecular bajo en el primer reactor de bucle de suspensión 4, se transfiere adicionalmente en el volumen V al segundo reactor de bucle de suspensión 6. De forma deseable, se minimiza la cantidad de transferencia de comonomero o de hidrógeno al segundo reactor de bucle de suspensión para garantizar la independencia del reactor, lo que da lugar no sólo a una diferencia alta en la densidad entre las fracciones de resina de polietileno primera y segunda, sino también a una gran diferencia en el peso molecular. Idealmente, la fracción de resina de de polietileno de peso molecular alto/densidad baja debe ser tan baja como sea posible en densidad y tan alta como sea posible en peso molecular. Igualmente, la fracción de resina de de polietileno de peso molecular bajo/densidad alta debe ser tan alta como sea posible en densidad y tan baja como sea posible en peso molecular.

Para una configuración del procedimiento en el que la fracción de peso molecular bajo se produce en el segundo reactor, es relativamente fácil lograr una gran diferencia en el peso molecular, ya que una alimentación extremadamente baja de hidrógeno en el primer reactor y una alimentación alta de hidrógeno sólo en el segundo reactor da productos de peso molecular muy diferentes; como se conoce bien en los catalizadores de Ziegler Natta y de metaloceno, el hidrógeno es un agente de terminación de cadena muy efectivo. La consecución de un incremento en la independencia del reactor tiende a incrementar la diferencia de densidad entre las dos fracciones de resina. Para la configuración del procedimiento opuesto, en el que se produce la fracción de peso molecular alto en el segundo reactor, el hidrógeno se tiende a transferir con la suspensión del primer reactor al segundo reactor. Sin embargo, sin comprometerse con la teoría, se cree que la producción del peso molecular bajo en el primer reactor con catalizadores antioxidantes de hidrógeno o LTM o metaloceno y del peso molecular alto en el primer reactor para catalizadores de Ziegler Natta son configuraciones preferidas.

Por lo tanto, la mayor independencia del reactor permite el aumento de la diferencia en el peso molecular entre las dos fracciones. Para cualquier resina bimodal para tubería dada, esta comprende una proporción de la fracción de peso molecular alto y una proporción de la fracción de peso molecular bajo. Por supuesto, las proporciones de las dos fracciones se pueden variar. Sin embargo, para una mezcla del 50/50% en peso entre las dos fracciones, está claro que para lograr una densidad objetivo de la mezcla combinada que forma la resina para tuberías, cuya densidad objetivo se requiere comercialmente, para cualquier disminución en la densidad de la fracción de peso molecular bajo, densidad alta debe haber un correspondiente aumento en la densidad de la fracción de peso molecular alto, densidad baja. El incremento en la independencia del reactor permite la consecución de un aumento en las diferencias de densidad o un aumento en las diferencias en el peso molecular entre las dos fracciones, lo que da lugar a una mejora en las propiedades mecánicas.

En referencia a la figura 3, se puede ver que la cantidad de la esponja de polietileno en la región V mostrada en la figura 2 tiende a incrementarse con un incremento en el contenido en sólidos de la suspensión en el primer reactor de bucle de suspensión. Por tanto, se puede ver que un incremento en el contenido en sólidos de la suspensión que circula alrededor del primer reactor de bucle de suspensión potencia la proporción de esponja de polietileno transferida desde el ramal de sedimentación del primer reactor 4 al segundo reactor 6, lo que a su vez reduce la cantidad de comonomero o de hidrógeno transferida al segundo reactor 6, que de nuevo a su vez incrementa la independencia del reactor.

Tanto el contenido máximo en sólidos de la suspensión como la cantidad máxima de etileno en el diluyente son dependientes de la elección del catalizador, por ejemplo un catalizador de Ziegler-Natta o un catalizador de metalloceno. Esto es debido a que la naturaleza de la esponja de polietileno, en particular la densidad a granel de la esponja de polietileno, es dependiente del catalizador. La elección del catalizador afecta a la morfología de la esponja de resina de polietileno y el contenido en sólidos de la suspensión se limita a un valor máximo en el que se produce la formación de aglomerados por la esponja de polietileno, lo que inhibe la circulación de la suspensión alrededor del bucle junto con la sedimentación fiable en el ramal de sedimentación, aglomeración que a su vez depende de la morfología de la esponja y de la densidad a granel. La densidad a granel de la esponja de PE varía aproximadamente desde 0,3 hasta 0,5 g/cc. Cuando se usa un catalizador de Ziegler-Natta, la densidad a granel de la resina de polietileno normalmente es aproximadamente de 0,3 g/cc y cuando se usa un catalizador de metalloceno, la esponja de resina de polietileno normalmente tiene una densidad a granel más alta aproximadamente de 0,4 g/cc. Este también puede ser el caso con catalizadores prepolymerizados. Se desea lograr el contenido máximo en sólidos en la suspensión, lo que permite que se maximice la sedimentación de la esponja de polietileno en el ramal de sedimentación, pero con una cantidad mínima de la proporción etileno/diluyente, que a su vez es dependiente de la densidad a granel alcanzable, que es dependiente del catalizador.

Por tanto, cuando se usa un catalizador de Ziegler-Natta por ejemplo, la densidad a granel es relativamente baja y por tanto el contenido máximo en sólidos se logra usando una proporción máxima de peso de etileno/diluyente en el primer reactor de aproximadamente 1,2. En cambio, cuando se usa un catalizador de metalloceno, la densidad a granel máxima de la esponja de polietileno es mayor, de hasta aproximadamente 0,5 g/cc, y esto permite que se emplee una proporción máxima de etileno/diluyente mayor, de aproximadamente 2,5. Alrededor del 92 al 99,5% de la alimentación de etileno en el primer reactor de bucle se polimeriza a polietileno y por tanto se selecciona la proporción de etileno/diluyente para lograr la máxima sedimentación, pero con la correspondiente proporción mínima de etileno en el diluyente que es dependiente de la densidad a granel alcanzable basada en el catalizador empleado.

La temperatura de polimerización en el primer reactor de bucle 4 varía normalmente desde 70 hasta 100°C, lo más preferentemente de aproximadamente 80°C cuando se produce la fracción de PMA en el primer reactor y desde 80 hasta 120°C, lo preferentemente de aproximadamente 95°C cuando se produce el PMB en el primer reactor. La temperatura de polimerización también afecta al contenido particular en sólidos de la suspensión empleada, debido a que un incremento en la temperatura tiende a disminuir la viscosidad del diluyente. La presión de polimerización es de desde 30 hasta 90 bares, lo más preferentemente de aproximadamente 41 bares.

La proporción de alimentación mínima de etileno en el diluyente, que es preferentemente isobutano, viene dada por la concentración en sólidos en el reactor, en el caso sin ninguna sedimentación:

$$\% \text{ de sólidos} = \text{Peso de PE} / (\text{peso de PE} + \text{Peso de diluyente})$$

Sin sedimentación esto se aproxima a:

$$\% \text{ de sólidos} \sim = \text{Alimentación de etileno} / (\text{alimentación de etileno} + \text{alimentación de diluyente})$$

Por tanto, alimentación de C2/diluyente = $1 / ((1/\% \text{ de sólidos}) - 1)$

Este es el valor mínimo para la proporción de alimentación de C2/diluyente para un sólido dado (puramente sin sedimentación). La relación entre la proporción de alimentación de C2/diluyente y el % de sólidos se ilustra en la figura 4. Se puede ver que la proporción de alimentación generalmente se incrementa con el incremento en el valor de % de sólidos, y se puede ver que se proporciona un valor mínimo para la proporción de alimentación de C2/diluyente para cualquier valor de % sólido dado. Es evidente que para obtener una proporción de alimentación de C2/diluyente, lo que incrementa la independencia del reactor, es necesario maximizar el contenido en sólidos del

primer reactor.

La proporción de alimentación C2/diluyente máxima en un sistema en el que la sedimentación se completa idealmente al 100% depende de la naturaleza de la esponja. La densidad a granel de la esponja en el ramal de sedimentación controlará de hecho el valor máximo para la proporción de alimentación de C2/diluyente. La relación entre la proporción de alimentación de C2/diluyente y la densidad a granel de la esponja se ilustra en la figura 5. Ésta muestra el valor máximo posible de la proporción de alimentación de C2/diluyente para cualquier densidad a granel de esponja dada, lo que depende de las propiedades morfológicas de la esponja que están controladas principalmente por la naturaleza del catalizador. Aunque la densidad a granel puede alcanzar hasta 0,5 g/cc en algunos casos, particularmente con un catalizador de metaloceno, lo más comúnmente la densidad a granel es de desde 0,33 hasta 0,45 g/cc.

Si existe una necesidad de usar una proporción de alimentación de C2/diluyente mayor, con una densidad a granel fija, una opción es la de usar un diluyente supercrítico en el reactor como se describe a continuación en el presente documento. Con un diluyente supercrítico, estos intervalos de temperatura dados anteriormente para diluyente líquido son aproximadamente de 10°C a 20°C mayores y la presión del reactor de desde 37 hasta 100 bares, más preferentemente de 50 a 90 bares, aún más preferentemente de desde 55 a 70 bares. Otra consecuencia del uso de un diluyente supercrítico es que incrementa la proporción de alimentación de C2/diluyente, normalmente la proporción de C2/diluyente dada en las figuras 4 y 5 es dos veces más alta, por lo tanto de hasta aproximadamente el 500%.

Además, la densidad a granel de la esponja en el reactor también controla el contenido máximo en sólidos al que puede operar el reactor. La relación entre el contenido máximo en sólidos y la densidad a granel se ilustra en la figura 6.

Para usar un contenido en sólidos mayor en el primer reactor de bucle de suspensión 4, la potencia mínima de la bomba en funcionamiento de la bomba 16 es relativamente alta y preferentemente el diámetro D de la parte inferior 22 del primer reactor de bucle de suspensión 4 en el que está situada la hélice 18 se incrementa para permitir que la bomba haga circular más rápidamente el contenido en sólidos mayor alrededor del primer reactor de bucle de suspensión 4. La potencia necesaria para hacer circular una suspensión que tiene un contenido en sólidos dado alrededor del reactor depende del diámetro del reactor. Si se incrementa el diámetro del reactor, se requiere menos potencia, pero esto es en detrimento del área de superficie de enfriamiento y en consecuencia en detrimento del rendimiento del reactor. Para un reactor de tamaño particularmente grande, la disipación de una potencia tan alta puede requerir la provisión de múltiples secciones de bombeo o de una sección de bombeo con un gran diámetro de bomba, lo que permite la disipación de la potencia de bombeo en un volumen de mezclado más grande, evitando de este modo el potencial de cavitación en la suspensión. La provisión de bombas en dos secciones de bombeo diferentes tiene la desventaja de que existe una mayor probabilidad de que se produzcan problemas con dos bombas y también de que existe un requisito para una sección horizontal larga entre las dos bombas o un reactor con un mayor número de ramales verticales. El presente inventor ha determinado que para una variedad de tamaños de reactor representados por un volumen de reactor, hay un diámetro interno preferido para el reactor, una potencia de funcionamiento mínima de bomba preferida y una potencia de funcionamiento mínima de bomba más preferida. Los correspondientes valores para los tres tamaños del reactor de 19, 70 y 100 m³ se resumen en la tabla 1.

En el segundo reactor de bucle de suspensión 6, el inventor ha encontrado que el grado de sedimentación de la esponja de resina de polietileno en el ramal de sedimentación 26 del segundo reactor de bucle de suspensión 6 tiende a incrementarse con un incremento correspondiente en la fracción de sólidos y en la densidad a granel de la esponja de resina de polietileno en el segundo reactor de bucle de suspensión 6. Para una producción a gran escala de resinas para tuberías de polietileno bimodal, el segundo reactor de bucle de suspensión 6 puede estar provisto adicionalmente de una bomba de circulación de diámetro mayor 32 que tiene una construcción similar a la de la bomba 16 para el primer reactor 4 ilustrado en la figura 1 y producir de forma continua la extracción a través del ramal de sedimentación 26, que podría proporcionarse en el fondo del bucle. Este podrían proporcionar las ventajas de rendimiento de planta alto y productividad del catalizador alto. La extracción de producto continuo también proporciona la ventaja de un incremento en la fiabilidad de la planta eliminando una serie de ramales de sedimentación y las válvulas correspondientes.

El presente inventor ha encontrado que cuando la fracción de sólidos de la suspensión que circula alrededor del primer reactor de bucle de suspensión 4 es superior al 45% en peso, es posible emplear, en lugar de la retirada periódica de la esponja de polietileno a través del ramal de sedimentación 10 ilustrado en la figura 1, la retirada continua de la esponja de polietileno a través de un ramal de sedimentación proporcionado en el fondo de la reactor, del que está ausente una válvula o que sólo está trabajando con una válvula abierta, estando esta válvula cerrada, por ejemplo, para operaciones de carga del reactor. La fracción de resina de polietileno producida en el primer reactor se retira de forma continua del ramal de sedimentación y se transfiere de forma continua al segundo reactor 6.

Siempre que la concentración de sólidos sea suficientemente alta, esto es, superior al 45% de sólidos, esto no reduce significativamente la independencia del reactor. Tal retirada continua y transferencia de la primera fracción de

resina de polietileno tiende a reducir la posibilidad de que el ramal de sedimentación se llene por la resina y los problemas de fugas. Además, el inventor cree que el uso de una extracción de producto continua en comparación con una extracción de producto discontinua puede tender a incrementar la concentración de sólidos en el primer reactor de bucle de suspensión 4.

5 El inventor ha encontrado que el uso de una concentración de sólidos alta en el primer reactor de bucle no sólo da lugar a una mejora en las propiedades mecánicas de la mezcla de resina de polietileno sino también a maximizar la concentración de sólidos en el primer reactor, en particular usando un diámetro de bomba más grande y opcionalmente una transferencia continua de producto de la fracción de resina de polietileno al segundo reactor al final de la sección de sedimentación, esto da lugar a una mejora en el rendimiento del reactor, una mejora en las propiedades del producto y una mejora en la productividad del catalizador.

10 De acuerdo con aspectos preferidos de la invención, el uso de un contenido en sólidos alto en el primer reactor se logra proporcionando una potencia de bomba suficientemente alta en el primer reactor, que se puede lograr con la provisión de una o múltiples secciones de bombeo, y opcionalmente agrandando el diámetro de sección en las zonas de bombeo. Opcionalmente, el segundo reactor también debe equiparse con un diámetro de bomba grande. Lo más preferentemente, la extracción continua de producto se emplea para transferir la fracción de resina de polietileno y el catalizador del primer reactor al segundo reactor. Opcionalmente, se puede emplear una centrífuga o un hidrociclón en la sección de transferencia entre los dos reactores, para reducir la transferencia de diluyente y de forma correspondiente de comonomero o hidrógeno, del primer reactor al segundo reactor. Preferentemente, el segundo reactor también emplea la extracción continua de producto para maximizar la concentración de sólidos y el rendimiento de reactor del segundo reactor.

15 De acuerdo con un aspecto preferido de la invención, el diluyente puede estar presente bajo condiciones supercríticas. Por lo tanto, el diluyente está a una presión superior a la presión crítica P_c y a una temperatura superior a la temperatura crítica T_c . Bajo estas condiciones, no hay transición termodinámica entre la fase gas y la fase líquida, y el fluido supercrítico homogéneo tiene las propiedades de un gas denso y un líquido de densidad baja. Uno o ambos de los dos reactores de bucle se pueden emplear con diluyente supercrítico. Cuando el primer reactor de bucle reactor funciona bajo condiciones supercríticas, la presión normalmente es de desde 37 hasta 100 bares, más preferentemente desde 50 hasta 90 bares, aún más preferentemente desde 55 hasta 70 bares y la temperatura normalmente es de desde 70 hasta 140°C, más preferentemente desde 80 hasta 100°C. Bajo condiciones supercríticas, como resultado de una sedimentación más rápida y de un incremento en el empaquetado de la esponja de polietileno en el fondo del ramal de sedimentación, se retira de forma adicional significativamente menos diluyente con la fracción de resina de polietileno bajo condiciones supercríticas en comparación con las condiciones subcríticas. Esto ayuda a potenciar la independencia de los dos reactores.

20 La presente invención se describirá ahora con mayor detalle con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo comparativo 1A

35 Se empleó el aparato de la figura 1 para producir una resina de polietileno bimodal en la que en el primer reactor de bucle de suspensión se produjo una fracción de peso molecular alto por copolimerización de etileno y 1-hexeno y en el segundo reactor de bucle de suspensión se produjo la fracción de peso molecular bajo por homopolimerización de etileno en presencia de hidrógeno. En el primer reactor la temperatura fue de 80°C y la presión fue de 42 bares y en el segundo reactor la temperatura fue de 90°C y la presión fue de 41 bares. El catalizador comprendió un catalizador de Ziegler-Natta activado con un alquil aluminio. Se alimentó en primer reactor con una alimentación de etileno, comonomero y diluyente, comprendiendo el diluyente isobutano, siendo el contenido en etileno de la alimentación del 71% en peso basado en el peso del diluyente. Se adaptó la concentración de comonomero en el primer reactor para alcanzar la densidad requerida, dando como resultado un contenido en comonomero mayor de densidad menor. Los parámetros de procedimiento restantes, que comprenden el contenido en sólidos en el primer reactor (R1); el rendimiento a través de los reactores en toneladas por hora, la proporción de etileno con respecto a diluyente que sale del primer reactor (R1) (que corresponde sustancialmente (99%) a la proporción de etileno con respecto al diluyente de entrada en el primer reactor (R1)); la proporción entre 1-hexeno y etileno en el segundo reactor (R2); y la proporción entre el contenido en hidrógeno y en etileno en el segundo reactor (R2), se especifican en la tabla 2.

45 En comparación con una resina para tuberías PE100 típica producida usando un catalizador de Ziegler-Natta en dos reactores en serie, (a) la densidad de la primera fracción que era medio punto inferior para el ejemplo de la invención, y (b) el índice de fusión en el primer reactor y las proporciones del reactor fueron idénticos, y por supuesto el índice de fusión de la resina final y la densidad fueron los mismos.

50 Se extruyó la esponja de resina de polietileno bimodal resultante y se estabilizó con antioxidantes y después se sometió la resina resultante a una prueba de deformación total por entalladura (FNCT) especificada en ASTM F1473 en la que se registró el tiempo de fallo para un espécimen con entalladura circunferencial que tiene una sección transversal de 10 mm x 10 mm y una profundidad de entalladura del 16% del grosor, habiéndose sometido el espécimen a una resistencia a la tracción neta de 4 MPa a una temperatura de 95°C en una solución al 2% de Arkopal para determinar la resistencia al crecimiento lento de grieta de las resinas para tuberías. Se puede ver de la

tabla 2 que la resina para tuberías mostró un tiempo de fallo bajo la prueba FNCT de al menos 2000 horas.

Además, se sometió la resina para tuberías a la prueba de energía de impacto de Charpy para determinar la resistencia de la resina para tuberías a la propagación rápida de grieta en la que se sometió a prueba la resina bajo los procedimientos de ISO 179/1A a una temperatura de -10°C y la tensión por impacto de Charpy se especifica en la tabla 2. Además, la productividad del catalizador se especifica en la tabla 2.

De la tabla 2 se puede ver que la proporción entre hexeno y etileno en el segundo reactor fue baja. En consecuencia, esto redujo el grado de incorporación de hexeno en el homopolímero de peso molecular bajo, lo que se produjo en el segundo reactor. En consecuencia, esto incrementó la densidad de la fracción de resina de polietileno producida en el segundo reactor. Como consecuencia, la fracción de resina de polietileno producida en el primer reactor puede tener una densidad incluso menor, puesto que la densidad de producto final de una resina para tuberías está fijada por la especificación técnica. Tener una densidad menor de la fracción de resina de peso molecular alto producida en el primer reactor permite lograr una resistencia al crecimiento lento de grieta (FNCT o NPT).

En referencia a la figura 7, se muestra la relación general entre la resistencia al crecimiento lento de grieta que se determina por la prueba de tubería entallada con la densidad de la esponja de polietileno en el primer reactor cuando se emplea el primer reactor de los dos reactores conectados en serie para producir la fracción de resina de peso molecular alto/densidad baja. Se puede ver que la resistencia al crecimiento lento de grieta tiende a incrementarse con la reducción de la densidad de la esponja de polietileno producida en el primer reactor. Esto confirma que la independencia del reactor es beneficiosa para la resistencia al crecimiento lento de grieta, una propiedad requerida por las resinas para tuberías, y también por las resinas para película y las resinas de moldeo por soplado.

Ejemplo comparativo 1B

En este ejemplo comparativo, se empleó el aparato de la figura 1 usando un contenido en sólidos menor para la suspensión en el primer reactor y los correspondientes parámetros y resultados también se muestran en la tabla 2. Se puede ver que cuando el contenido en sólidos es menor, en el ejemplo comparativo 25% en peso en la suspensión del primer reactor, la proporción de hexeno/etileno en el segundo reactor se incrementó en comparación con el valor para el ejemplo 1. Esto significa que la densidad de la fracción de resina de polietileno producida en el segundo reactor se incrementó y que la densidad de la fracción de resina de polietileno producida en el segundo reactor disminuyó. Como consecuencia, hay menos separación entre los reactores y menos diferencia entre la densidad de las dos fracciones de resina. Esto significa que se requiere que la fracción de resina de polietileno producida en el primer reactor tenga una densidad más alta que para el ejemplo 1 con la consiguiente disminución en la resistencia al crecimiento lento de grieta, que se confirma por la prueba FNCT para el ejemplo comparativo 1. También, se redujo la energía de impacto de Charpy y se redujo la productividad del catalizador en el ejemplo comparativos 1 en comparación con el ejemplo 1.

Además, también se redujo el rendimiento de los reactores.

Ejemplo 2

En este ejemplo, se empleó un contenido en sólidos aún mayor en el primer reactor, que se empleó para producir una fracción de resina de peso molecular alto en el primer reactor y una fracción de resina de peso molecular bajo en el segundo reactor, siendo el contenido en sólidos en el primer reactor del 45% en peso basado en el peso del diluyente. Los correspondientes parámetros del procedimiento se resumen en la tabla 3. Se puede ver que con un contenido en sólidos aún mayor en el primer reactor, el rendimiento se incrementa aún adicionalmente y la proporción de etileno/isobutano en el primer reactor se incrementa adicionalmente. Lo más importante, se redujo significativamente la proporción de 1-hexeno/etileno en el segundo reactor. En este ejemplo, el primer reactor no estaba provisto de un ramal de sedimentación que incorpora una válvula, pero en su lugar se llevó a cabo una extracción de producto del bucle del primer reactor. Se puede ver que la proporción baja de 1-hexeno/etileno en el segundo reactor indica un nivel muy alto de independencia del reactor.

Ejemplo comparativo 2

Cuando se empleó el aparato empleado para el ejemplo 2 en el ejemplo comparativo 2 con un contenido en sólidos menor en el primer reactor de sólo el 17%, se redujo el rendimiento y la proporción de etileno/isobutano en el primer reactor. Los resultados también se muestran en la tabla 3. Lo más importante, la proporción de 1-hexeno/etileno en el segundo reactor se incrementó sustancialmente en comparación con el ejemplo 2, mostrando una reducción en la independencia de los reactores con un contenido en sólidos menor.

Tabla 1

Tamaño del reactor (m ³)	Diámetro interno del reactor -cm (pulgadas)	Potencia de funcionamiento mínimo de bomba preferida (kW)	Potencia de funcionamiento mínimo de bomba más preferida (kW)
10	56 (22)	200	220
70	61 (24)	330	400
100	61 (24)	450	530

Tabla 2

	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1
% en peso de sólidos	32	25
Rendimiento (T/h)	5	3,8
C2/iC4 fuera de R1 (% en peso)	0,71	0,58
[C6]/[C2-] en R2 (% en peso)	0,61	0,68
[H2]/[C2-] en R2 (% de volumen/% en peso)	0,42	0,46
FNCT a 95°C y 4MPa (h)	2000	360
Impacto de Charpy a -10° (J/m ²)	15	14
Productividad del catalizador (g/g)	9000	8000

Tabla 3

	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 2
% en peso de sólidos	45	17
Rendimiento (kg/h)	10	8
C2/iC4 fuera de R1 (% en peso)	0,85	0,33
[C6]/[C2-] en R2 (% en peso)	0,067	0,175
[H2]/[C2-] en R2 (% de volumen/% en peso)	21	15

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir resinas de polietileno bimodal en dos reactores en serie, comprendiendo el procedimiento:
 - 5 i) producir una primera fracción de resina de polietileno en un primer reactor de bucle de suspensión en un diluyente en presencia de un catalizador, alimentando el primer reactor con una alimentación de etileno y diluyente que tiene un contenido en etileno de al menos el 70% en peso basado en el peso del diluyente, siendo la fracción de sólidos de la suspensión que circula alrededor del primer reactor de bucle de suspensión superior al 45% en peso basado en la suma del peso de PE y del peso del diluyente y,
 - 10 ii) producir una segunda fracción de resina de polietileno en un segundo reactor de bucle de suspensión, conectado en serie con el primer reactor, en el diluyente en presencia de los catalizadores, transfiriéndose de forma continua la fracción de resina de polietileno del primer reactor al segundo reactor a través de al menos un ramal de sedimentación y pasando la primera fracción de resina de polietileno del primer reactor al segundo reactor junto con el catalizador, produciendo uno de los reactores primero y segundo una fracción de resina que tiene un índice de fusión de alta carga de menos de 5 g/10 min cuando se mide de acuerdo con el procedimiento ASTM D 1238 (190°C/21,6 kg), teniendo el otro un índice de fusión mayor de 10 g/10 min cuando se mide de acuerdo con el procedimiento ASTM D 1238 (190°C/2,16 kg).
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el diluyente está bajo condiciones supercríticas al menos en el primer reactor.
- 20 3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que el catalizador es un catalizador de Ziegler-Natta y la alimentación de etileno y diluyente para el primer reactor tiene un contenido en etileno de desde el 70 hasta el 250% en peso basado en el peso del diluyente.
4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que el catalizador es un catalizador de metalloceno y la alimentación de etileno y diluyente para el primer reactor tiene un contenido en etileno de desde el 70 hasta el 250% en peso basado en el peso del diluyente.
- 25 5. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la fracción de peso molecular relativamente alto se polimeriza en el primer reactor por copolimerización de etileno y un comonomero que comprende al menos una α -olefina que tiene de desde 3 hasta 12 átomos de carbono.
6. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la fracción de resina de polietileno de peso molecular relativamente bajo se produce en el segundo reactor por homopolimerización de etileno en presencia de hidrógeno.
- 30 7. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la resina de polietileno se retira de forma continua del segundo reactor.
8. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la fracción de resina de polietileno de peso molecular relativamente bajo se produce en el primer reactor por homopolimerización de etileno en presencia de hidrógeno.
- 35 9. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la fracción de peso molecular relativamente alto se polimeriza en el segundo reactor por copolimerización de etileno y un comonomero que comprende al menos una α -olefina que tiene de desde 3 hasta 12 átomos de carbono.

FIG. 1

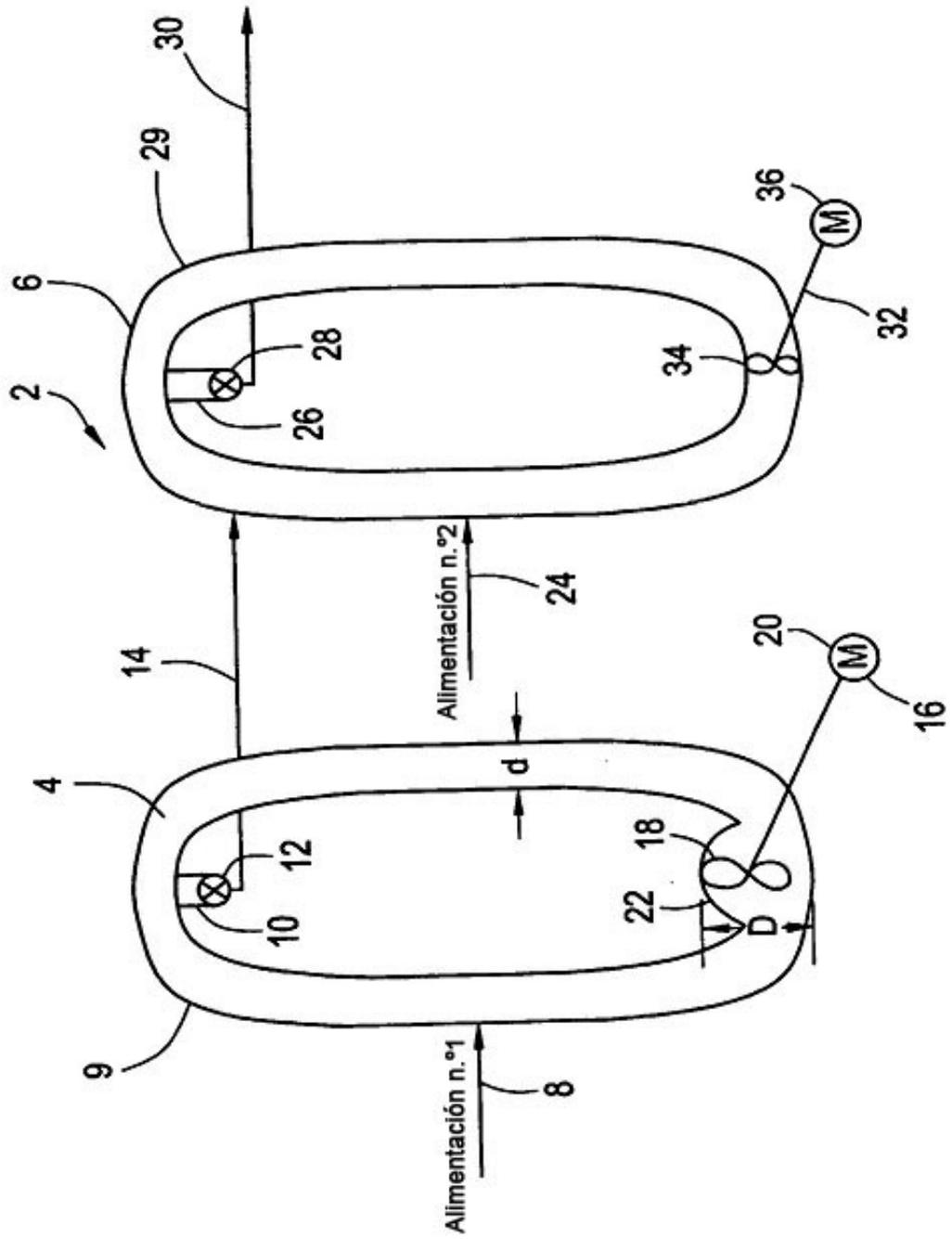


FIG. 3

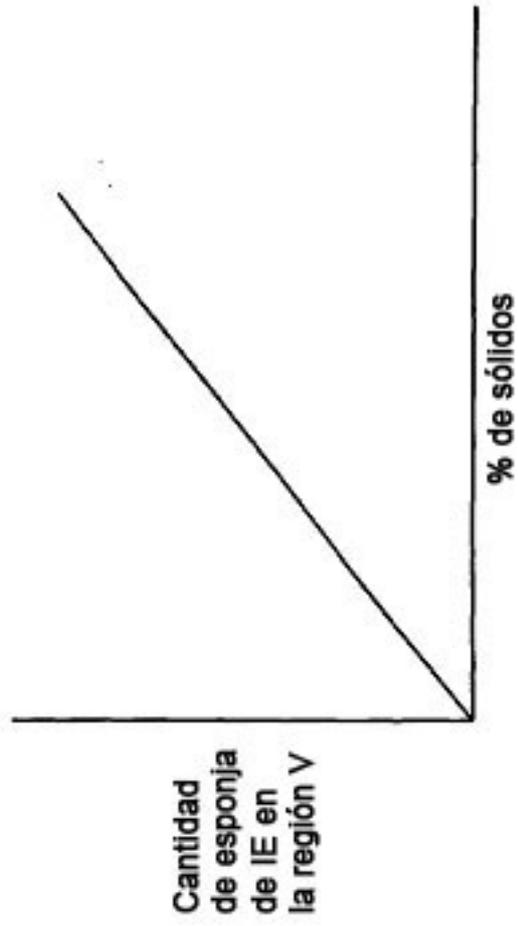
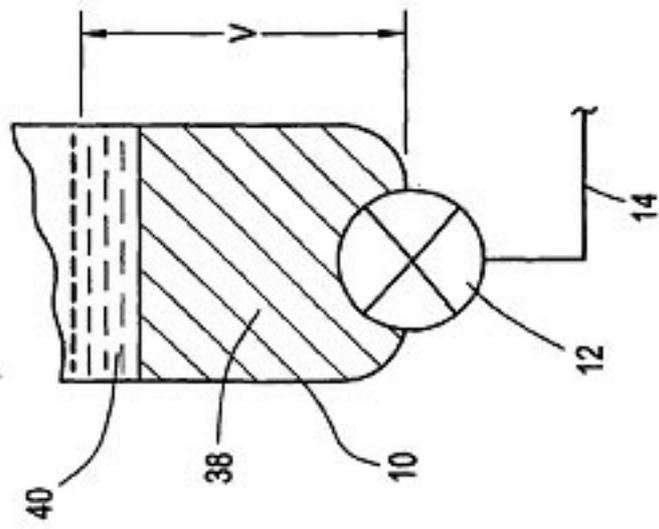


FIG. 2



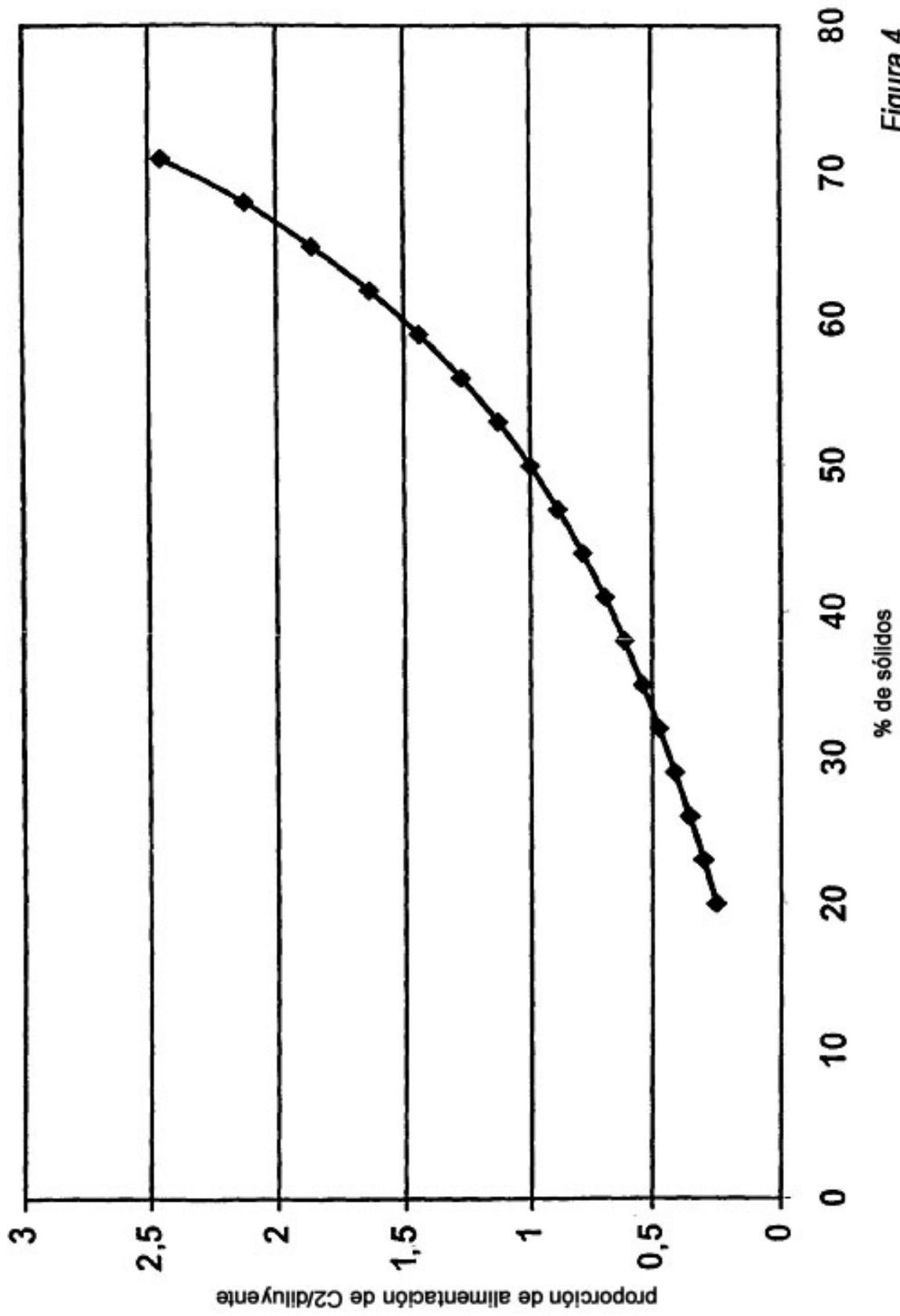


Figura 4

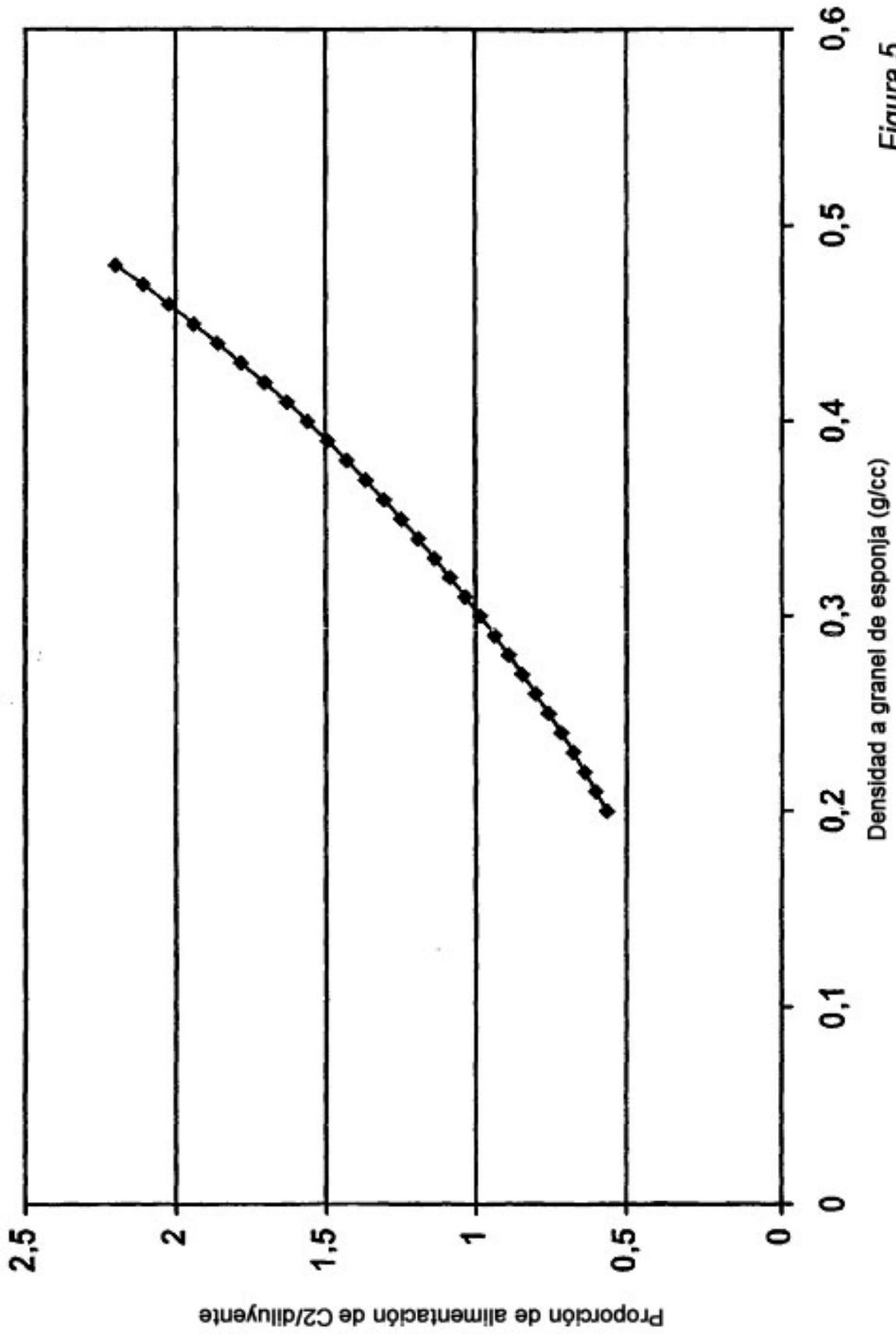


Figura 5

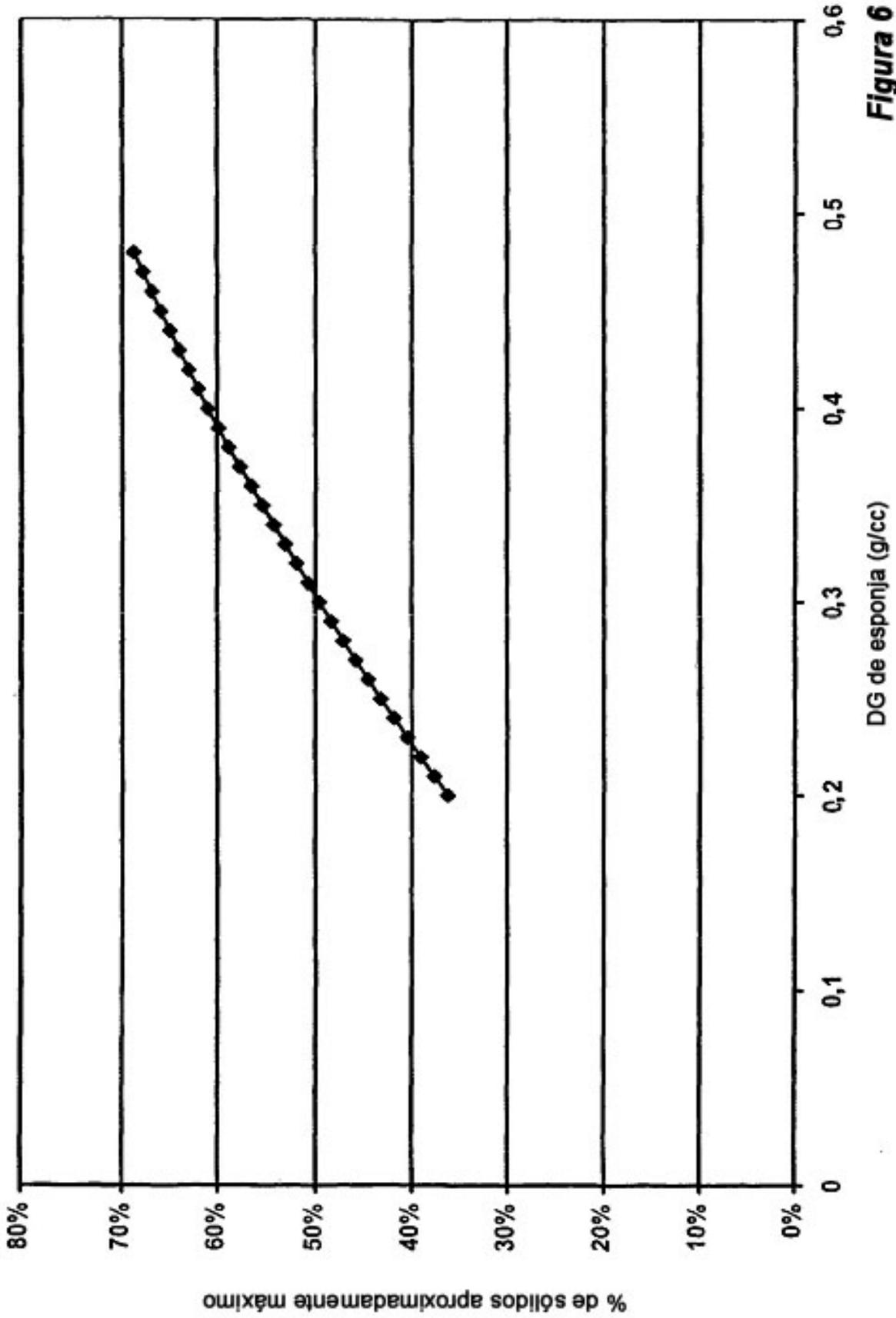


Figura 6

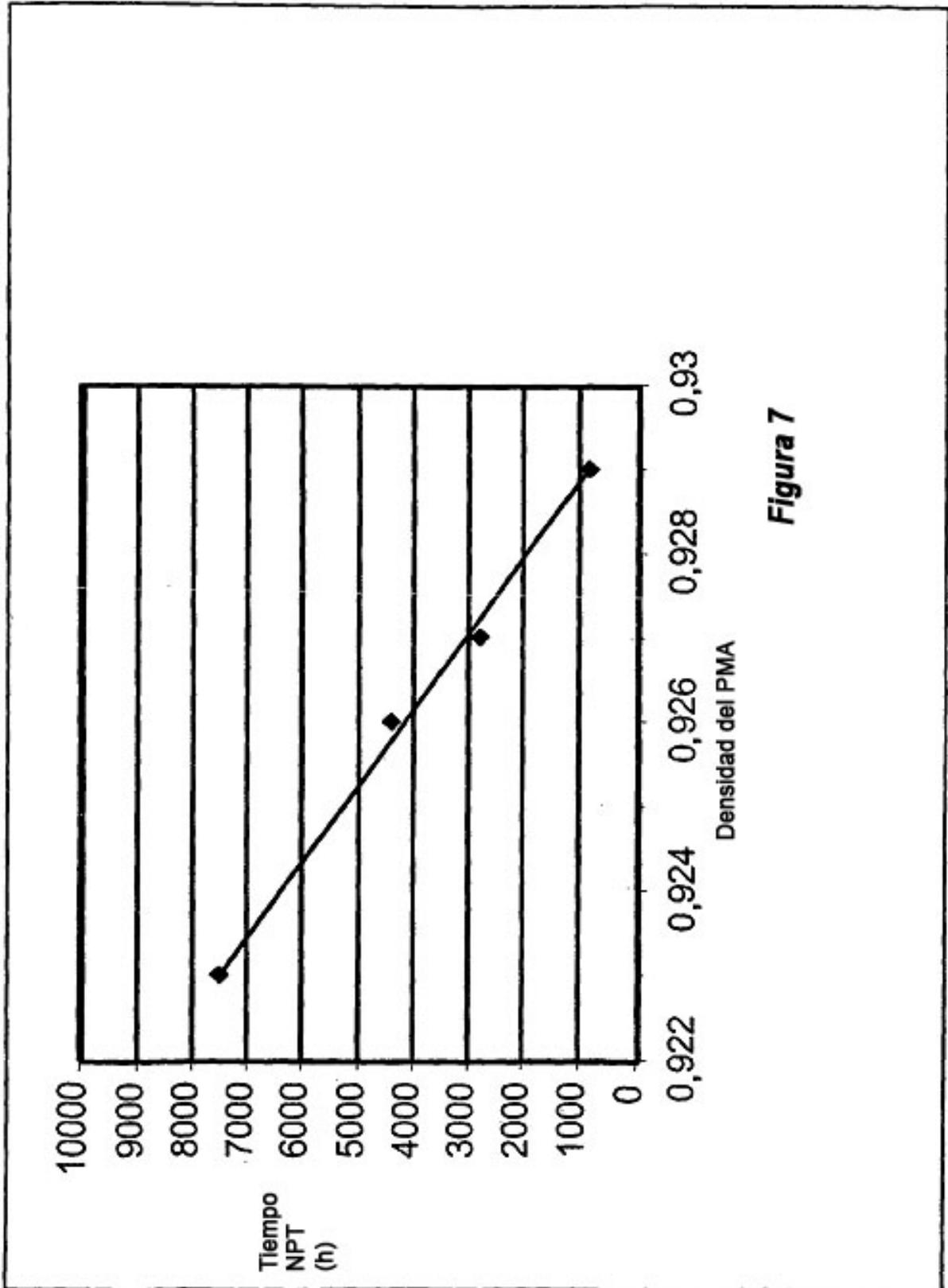


Figura 7