



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 317**

51 Int. Cl.:
C08F 10/02 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08803364 .2**
96 Fecha de presentación : **29.08.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2185605**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.05.2010**

54 Título: **Procedimiento de polimerización en fase de lechada.**

30 Prioridad: **03.09.2007 EP 07253487**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.08.2011

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

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

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

ES 2 364 317 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 polimerización en fase de lechada

La presente invención trata de la polimerización de olefinas en reactores en fase de lechada y más particularmente de la polimerización en dos o más reactores dispuestos en serie.

- 5 Se conoce bien la polimerización en fase de lechada de olefinas, en la que un monómero olefínico y opcionalmente un comonómero olefínico se polimerizan en presencia de un catalizador en un diluyente en el que el producto de polímero sólido se suspende y se transporta.

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

15 Muchos sistemas de múltiples reactores emplean reactores cíclicos, 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 retira típicamente usando intercambio indirecto con un medio de enfriamiento, preferiblemente agua, en camisas que rodean al menos parte del reactor cíclico tubular. El volumen de cada reactor cíclico de un sistema de múltiples reactores puede variar, pero está típicamente en el intervalo de 10-200 m³, más típicamente 50-120 m³. Los reactores cíclicos empleados en la presente invención son de este tipo genérico.

20 Típicamente, en el procedimiento de polimerización en lechada de polietileno, por ejemplo, la lechada en el reactor comprenderá el polímero en partículas, el diluyente o los diluyentes hidrocarbonados, el (co)monómero o los (co)monómeros, el catalizador, los terminadores de cadena, tales como hidrógeno, y otros aditivos del reactor. En particular, la lechada comprenderá 20-75, preferiblemente 30-70, por ciento en peso (basado en el peso total de la lechada) de polímero en partículas y 80-25, preferiblemente 70-30, por ciento en peso (basado en el peso total de la lechada) de medio de suspensión, donde el medio de suspensión es la suma de todos los componentes fluidos del reactor y comprenderá el diluyente, monómero olefínico y cualesquiera aditivos; el diluyente puede ser un diluyente inerte o puede ser un diluyente reactivo, en particular un monómero olefínico líquido; donde el principal diluyente es un diluyente inerte. El monómero olefínico comprenderá típicamente 2-20, preferiblemente 4-10 por ciento en peso de la lechada.

30 La lechada se bombea alrededor del sistema de reacción cíclico sin fin de trayectoria relativamente suave a velocidades del fluido suficientes para mantener el polímero en suspensión en la lechada y para mantener una concentración en la sección transversal y gradientes de carga de sólidos aceptables. La lechada se extrae del reactor de polimerización que contiene el polímero junto con los reaccionantes e hidrocarburos inertes, todos los cuales comprenden principalmente diluyente inerte y monómero sin reaccionar. La lechada obtenida como producto que comprende polímero y diluyente y, en la mayoría de los casos, monómero y comonómero olefínico puede descargarse intermitentemente o continuamente, opcionalmente usando dispositivos concentradores tales como hidrociclones o ramas de sedimentación para minimizar la cantidad de fluidos extraída con el polímero.

40 En las polimerizaciones de múltiples reactores, la composición de la lechada extraída del reactor final depende de muchos factores aparte de la composición del producto realmente polimerizado en el reactor final: también depende del producto final deseado y las condiciones de reacción y las proporciones relativas de los productos en cualesquiera reactores aguas arriba. Las condiciones de reacción requeridas en el reactor final también se ven afectadas por las condiciones de reacción en reactores aguas arriba, particularmente el impacto de la productividad del catalizador en reactores aguas arriba sobre el potencial de actividad medio bajo las condiciones de reacción aguas abajo. Así, el control de la composición de la lechada extraída del reactor final y también las condiciones de procesamiento asociadas con el mismo es más complejo que en caso de un solo reactor.

45 Un elemento que puede afectar a todos los factores anteriores es el tamaño relativo de los dos reactores. Hay muchos requisitos en conflicto que afectan a la optimización del volumen y las dimensiones de los dos reactores. En una polimerización de múltiples reactores, los reactores segundo y cualesquiera subsiguientes necesitan ser suficientemente grandes para manejar no solo el polímero producido en ese reactor, sino también el polímero transferido desde el reactor o los reactores previos. Esto implicará que los reactores segundo y subsiguientes deben ser más grandes que los reactores aguas arriba a fin de mantener rendimientos espacio-tiempo similares. EP 057420A divulga un sistema de dos reactores en el que el segundo reactor tiene dos veces el volumen del primero. Se ha encontrado que una desventaja de esta disposición es que el requisito de retirada del calor, a menudo una limitación de la producción, de los reactores aguas abajo más grandes es mayor que el del reactor aguas arriba. De acuerdo con esto, no es obvio cuál debe ser la relación de tamaños óptima de los reactores. En particular, cuando se diseña un sistema reactor para funcionar con diferentes tipos de catalizador (p. ej. Ziegler-Natta, cromo y/o metalloceno) o un sistema catalítico en el que la relación de actividades o producciones medias requerida varía

significativamente entre reactores bajo diferentes regímenes de funcionamiento, la relación ideal de tamaños para los reactores en cada caso es probable que sea diferente, haciendo difícil seleccionar un perfil de tamaños ideal. El perfil de actividad bajo condiciones de reacción constantes también varía significativamente entre sistemas catalíticos Ziegler-Natta, de cromo, de metalloceno y/o de metales de transición tardíos.

- 5 Sin embargo, se ha encontrado que la relación de tamaños de reactores más óptima es una en la que el segundo reactor sea al menos 10% en volumen mayor que el primer reactor, y adicionalmente la relación de longitud a diámetro del primer reactor sea mayor que la del segundo reactor.

10 Así, en su primer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para producir un polietileno multimodal en al menos dos reactores conectados en serie, en el que 20-80% en peso de un polímero de alto peso molecular (HMW) se elabora en suspensión en un primer reactor y 20-80% en peso de un polímero de bajo peso molecular (LMW) se elabora en suspensión en un segundo reactor, en el que la relación de la actividad media en el reactor para LMW a la actividad media en el reactor para HMW es de 0,25 y 1,5, donde la actividad media en cada reactor se define como la velocidad de polietileno producido en el reactor (kg de PE/h) / [concentración de etileno en el reactor (% en moles) x tiempo de permanencia en el reactor (horas) x velocidad de alimentación de catalizador al reactor (g/h)], definiéndose el tiempo de permanencia como la masa del polímero en el reactor (kg)/la velocidad de salida de polímero del reactor (kg/h), y en el que el volumen del segundo reactor es al menos 10%, preferiblemente al menos 30% y más preferiblemente al menos 50% mayor que el volumen del primer reactor, y la relación de longitud a diámetro del primer reactor, $L/D(1)$, es mayor que la del segundo reactor, $L/D(2)$, y preferiblemente al menos 20% mayor.

20 Un sistema reactor en el que el volumen del segundo reactor es al menos 10% mayor que el volumen del primer reactor permite minimizar el volumen total de los reactores mientras que proporciona suficiente flexibilidad para manejar diferentes condiciones de funcionamiento y catalizadores. Es particularmente ventajoso en los casos en los que la actividad del catalizador en el primer reactor para HMW es alta, ya que el segundo reactor más grande permite emplear tiempos de permanencia superiores para una relación de bloques dada. Se ha encontrado que es posible vencer las dificultades de los diferentes requisitos para la retirada de calor en los dos reactores al asegurar que la relación de longitud a diámetro del primer reactor, $L/D(1)$, sea mayor que la del segundo reactor, $L/D(2)$, preferiblemente al menos 20% mayor y, lo más preferiblemente, al menos 30% mayor. Típicamente, la relación de $L/D(1)$ a $L/D(2)$ es mayor de 1,5, lo más preferiblemente mayor de 2. Una L/D incrementada proporciona una mayor área superficial por unidad de volumen, lo que permite una velocidad más rápida de retirada de calor, ya que la capacidad para enfriar un reactor depende del área superficial disponible a la que puede aplicarse el enfriamiento. Así, si los requisitos de enfriamiento de los dos reactores son iguales, el reactor para LMW más grande puede tener una L/D inferior que el reactor para HMW más pequeño. Así, la invención permite que la capacidad de transferencia de calor de cada reactor se equilibre mientras también se minimiza el volumen total de los reactores.

35 Generalmente, se prefiere que la relación de longitud a diámetro (L/D) del primer reactor para HMW sea mayor de 500, preferiblemente entre 750 y 3000, y lo más preferiblemente mayor de 800, por ejemplo 800-1500. Generalmente, se prefiere que la relación de longitud a diámetro (L/D) del segundo reactor para LMW sea mayor de 200, preferiblemente 200-1000, y lo más preferiblemente 250-750, por ejemplo 300-550,

Habitualmente, cada uno de los reactores tiene un volumen interno mayor de 10 m^3 , más comúnmente mayor de 25 m^3 y en particular mayor de 50 m^3 . Intervalos típicos son $75\text{-}200 \text{ m}^3$ y más particularmente $100\text{-}175 \text{ m}^3$.

40 La actividad media en cada reactor se define como la velocidad de polietileno producido en el reactor (kg de PE/h) / [concentración de etileno en el reactor (% en moles) x tiempo de permanencia en el reactor (horas) x velocidad de alimentación de catalizador al reactor (g/h)], definiéndose el tiempo de permanencia como la masa del polímero en el reactor (kg)/la velocidad de salida de polímero del reactor (kg/h). Si no se añade catalizador adicional al segundo reactor, cuando se calcula la relación de actividades medias, se considera que el caudal de catalizador en los dos reactores es el mismo. Si se añade catalizador adicional al segundo reactor, se considera que el caudal al segundo reactor es la suma del caudal de catalizador desde el primer reactor más el caudal de catalizador reciente adicional añadido directamente al segundo reactor. Alternativamente, la actividad en cada reactor puede calcularse basándose en los residuos de catalizador en el polímero producido en cada reactor, como es bien conocido, y la relación de actividades puede calcularse a partir de esto.

50 El tiempo de permanencia se define como la masa del polímero en el reactor (kg)/la velocidad de salida de polímero desde el reactor (kg/h). En un caso en el que el polímero se recicla de nuevo al reactor, por ejemplo cuando se emplea un hidrociclón aguas abajo del reactor, la velocidad de salida de polímero es la velocidad de salida neta (es decir, polímero extraído menos polímero reciclado).

55 Preferiblemente, el polietileno multimodal tiene una relación de cizalladura de al menos 15, generalmente entre 15 y 50, y preferiblemente entre 21 y 35. La "relación de cizalladura" es la relación del índice del fundido con alta carga HLMI del polietileno al MI_5 del polietileno. El HLMI y el MI_5 se miden de acuerdo con el Estándar ISO 1133 a una

temperatura de 190°C usando cargas de 21,6 kg y 5 kg, respectivamente. MW_2 se mide de forma similar pero usando una carga de 2,16 kg.

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

- 5 En una realización, el catalizador empleado para la polimerización es un catalizador de Ziegler-Natta. En este caso, se prefiere que la relación de polímero de LMW a HMW sea de 40:60 a 60:40.

En las polimerizaciones en múltiples reactores, la composición de la lechada extraída del reactor final depende de muchos factores aparte de la composición del producto realmente polimerizado en el reactor final: también depende del producto final deseado, y las condiciones de reacción y las proporciones relativas de productos en cualesquiera reactores aguas arriba. Las condiciones de reacción requeridas en el reactor final también se ven afectadas por las condiciones de reacción en reactores aguas arriba, particularmente el impacto de la productividad del catalizador en reactores aguas arriba sobre el potencial de actividad medio bajo condiciones de reacción aguas abajo. Generalmente, es deseable que la mayoría de los componentes líquidos extraídos con el polímero del reactor final se separen en un depósito de vaporización instantánea a una temperatura y presión tales que puedan recondensarse solo mediante enfriamiento, sin recompresión. Los restantes componentes líquidos no retirados mediante este procedimiento se separan en un segundo depósito de vaporización instantánea que funciona a una presión inferior, y estos necesitan recomprimirse a fin de reciclarse. La ventaja de este procedimiento, que se denomina posteriormente en la presente memoria un procedimiento de "vaporización instantánea a media presión", es que solo una pequeña proporción de los componentes líquidos vaporizados necesita recomprimirse a fin de recondensarse. Se ha encontrado que mediante el control cuidadoso de las condiciones de reacción es posible asegurar que un procedimiento de "vaporización instantánea a media presión" sea capaz de hacerse funcionar sin la necesidad de recompresión del líquido vaporizado en el primer depósito de vaporización instantánea.

Se prefiere que la relación de la concentración de sólidos en el primer reactor a la del segundo reactor se mantenga a menos de $> 1,0$, preferiblemente entre 0,6 y 0,8, ya que esto también ayuda a mantener el equilibrio de la actividad media entre los dos reactores dentro del intervalo deseado. La concentración de sólidos es el peso medio de polímero con relación al peso total de la lechada.

Generalmente, la concentración de sólidos en el segundo reactor para LMW es al menos 35% en peso, lo más preferiblemente entre 45% en peso y 60% en peso. La concentración de sólidos en el reactor para HMW está habitualmente entre 20% en peso y 50% en peso, más preferiblemente entre 25% en peso y 35% en peso. En este caso, se prefiere concentrar los sólidos transferidos desde el primer reactor hasta el segundo reactor usando una zona de sedimentación y/o hidrociclón. Una corriente diluyente libre de comonomero puede introducirse aguas arriba del hidrociclón para reducir la proporción de comonomero transferida al reactor aguas abajo, incrementando así la densidad del polímero producido en el reactor para LMW.

Un aspecto adicional de la invención proporciona un procedimiento para producir un polietileno multimodal en al menos dos reactores conectados en serie, en el que 20-80% en peso de un polímero de alto peso molecular (HMW) se elabora en suspensión en un primer reactor y 20-80% en peso de un polímero de bajo peso molecular (LMW) se elabora en suspensión en un segundo reactor, en el que la concentración de sólidos en el segundo reactor para LMW, definida como la masa de polímero dividida por la masa total de lechada, es al menos 35% en peso, lo más preferiblemente entre 45% en peso y 60% en peso, y/o la relación de la concentración de sólidos en el primer reactor a la del segundo reactor se mantiene a menos de 1,0, preferiblemente entre 0,6 y 0,8, y el volumen del segundo reactor es al menos 10%, preferiblemente al menos 30% y más preferiblemente al menos 50% mayor que el volumen del primer reactor, y la relación de longitud a diámetro del primer reactor, $L/D(1)$, es mayor que la del segundo reactor, $L/D(2)$, y preferiblemente al menos 20% mayor. En esta realización, se prefiere que la relación de la actividad media en el reactor para LMW a la actividad media en el reactor para HMW sea de 0,25 y 1,5, donde la actividad media en cada reactor se define como la velocidad de polietileno producido en el reactor (kg de PE/h) / [concentración de etileno en el reactor (% en moles) x tiempo de permanencia en el reactor (horas) x velocidad de alimentación de catalizador al reactor (g/h)], definiéndose el tiempo de permanencia como la masa del polímero en el reactor (kg)/la velocidad de salida del polímero del reactor (kg/h). También se prefiere que la concentración de sólidos en el reactor para HMW esté entre 20% en peso y 50% en peso, más preferiblemente entre 25% en peso y 35% en peso.

Se ha encontrado que maximizar la concentración de sólidos en el segundo reactor para LMW con relación a la del primer reactor para HMW es un modo eficaz de incrementar el tiempo de permanencia en el segundo reactor con relación al del primero, a fin de equilibrar la velocidad de producción en los dos reactores.

En una versión preferida de la invención, una lechada que contiene el polietileno multimodal se transfiere desde el segundo de los dos reactores a un depósito de vaporización instantánea que funciona a una presión y temperatura tales que al menos 50% en moles, preferiblemente que al menos 80% en moles, más preferiblemente 90% en moles, lo más preferiblemente 95% en moles, del componente líquido de la lechada se extrae del depósito de

vaporización instantánea como un vapor. En esta realización, se prefiere que la concentración en el depósito de vaporización instantánea de los componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50, C_{ligeros} , satisfaga la ecuación $C_{\text{ligeros}} < 7 + 0,07(40 - T_c) + 4,4(P_c - 0,8) - 7(C_{\text{H}_2}/C_{\text{Et}})$ donde T_c y P_c son respectivamente la temperatura (en C) y la presión (MPa g) en la posición en la que se condensa el vapor extraído del depósito de vaporización instantánea, y C_{H_2} y C_{Et} son las concentraciones molares en el depósito de vaporización instantánea de hidrógeno y etileno, respectivamente. La invención ayuda a conseguir esto al minimizar la concentración de C_{ligeros} , en el segundo reactor. Se entenderá que reactores "primero" y "segundo" se refiere al orden de polimerización, independientemente de qué polímero se elabore en cada reactor.

Preferiblemente, la concentración de componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50 en la lechada que entra en el depósito de vaporización instantánea se controla al controlar esa concentración en el segundo reactor. De acuerdo con esto, se prefiere que la concentración en el segundo reactor de componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50 también satisfaga la ecuación $C_{\text{ligeros}} < 7 + 0,07(40 - T_c) + 4,4(P_c - 0,8) - 7(C_{\text{H}_2}/C_{\text{Et}})$ donde C_{ligeros} , C_{H_2} y C_{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 P_c y T_c son como se definen previamente. Más preferiblemente, la concentración de componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50 en el segundo reactor es la misma que la concentración de componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50 que entran en el depósito de vaporización instantánea.

Se prefiere generalmente que la concentración de componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50 satisfaga la ecuación $C_{\text{ligeros}} < 7 + 0,07(40 - T_c) + 4,4(P_c - 0,8) - 7(C_{\text{H}_2}/C_{\text{Et}})$ donde C_{ligeros} , C_{H_2} , C_{Et} , P_c y T_c son como se definen previamente y se refieren bien al segundo reactor o bien al depósito de vaporización instantánea dependiendo de la realización particular de la invención.

Preferiblemente, se asegura que la concentración de componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50 en el segundo reactor satisfaga la ecuación $C_{\text{ligeros}} < 7 + 0,07(40 - T_c) + 4,4(P_c - 0,8) - 7(C_{\text{H}_2}/C_{\text{Et}})$ al asegurar que la relación de la actividad media en el segundo reactor para LMW a la actividad media en el primer reactor para HMW sea de 0,25 y 1,5. La actividad media es típicamente superior en el primer reactor (donde habitualmente se elabora un copolímero para obtener el producto de HMW) que en el segundo reactor (donde habitualmente se elabora un homopolímero para obtener el producto de LMW), y se ha encontrado que como consecuencia la relación de actividades medias entre los reactores ha de controlarse dentro de estos intervalos a fin de controlar la concentración de componentes ligeros en el segundo reactor.

Al mantener la relación preferida de actividad media y la relación de concentraciones de etileno entre los dos reactores, es posible conseguir rendimientos espacio-tiempo (definidos como producción de polímero en kg/h por unidad de volumen de reactor) y actividades globales altos, mientras que todavía se observan los requisitos de C_{ligeros} de la invención en el depósito de vaporización instantánea. El rendimiento espacio-tiempo medio en todos los reactores combinados puede mantenerse a más de 100 kg/m³/h, más preferiblemente más de 150 kg/m³/h, y lo más preferiblemente más de 200 kg/m³/h.

Esta invención es particularmente aplicable cuando el catalizador de polimerización es un catalizador de Ziegler-Natta, especialmente si la productividad global del procedimiento es al menos 10 kg de polietileno/g de catalizador, preferiblemente mayor de 15 kg de polietileno/g de catalizador, lo más preferiblemente mayor de 20 kg de polietileno/g de catalizador. Si el catalizador de polimerización es un catalizador de metaloceno bis-Cp, lo más preferiblemente un compuesto de bis-tetrahidroindenilo (THI), la productividad global del procedimiento en este caso es preferiblemente al menos 3 kg de polietileno/g de catalizador, preferiblemente mayor de 6 kg de polietileno/g de catalizador, lo más preferiblemente mayor de 15 kg de polietileno/g de catalizador. Si el catalizador de polimerización es un catalizador de metaloceno mono-Cp, más preferiblemente (t-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio- η^4 -1,3-pentadieno, la productividad global del procedimiento en este caso es preferiblemente al menos 3 kg de polietileno/g de catalizador, preferiblemente mayor de 6 kg de polietileno/g de catalizador, lo más preferiblemente mayor de 15 kg de polietileno/g de catalizador.

A fin de conseguir la relación anterior de actividades medias, se prefiere que la relación de concentración de etileno en el líquido (en% en moles) en el segundo reactor a la del primer reactor sea 5 o menos. Preferiblemente, la relación de concentración de etileno en el segundo reactor a la del primer reactor es 3 o menos, y más preferiblemente 2,5 o menos. Lo más preferiblemente, los requisitos tanto de relación de concentraciones de etileno como de relación de actividades medias se satisfacen conjuntamente. La concentración de etileno en el líquido se calcula como moles de etileno divididos por moles de todos los componentes líquidos.

Se prefiere que la concentración real de etileno en el segundo reactor sea menor de 8% en moles. Sin embargo, a fin de asegurar un nivel de productividad satisfactorio, también se prefiere que la concentración de etileno sea mayor de 1,5% en moles, preferiblemente mayor de 2% en moles. La concentración de hidrógeno en el segundo reactor es preferiblemente menor de 5% en moles, más preferiblemente menor de 3% en moles. La relación de hidrógeno a etileno es preferiblemente 0-0,5 mol/mol.

Se prefiere mantener la temperatura del primer reactor entre 60 y 80°C, preferiblemente menos de 75°C, ya que esto puede ayudar a equilibrar las actividades entre los reactores y las capacidades de enfriamiento respectivas.

Pueden añadirse aditivos para potenciar la actividad media, preferiblemente al reactor para LMW. Igualmente, pueden añadirse supresores de subproductos, preferiblemente al reactor para LMW. Adicionalmente o
5 alternativamente, puede añadirse catalizador adicional al segundo reactor a fin de controlar el equilibrio de actividades medias. Cuando se pone en funcionamiento una configuración HMW-LMW, se prefiere evitar el uso de un potenciador de la actividad en el reactor para HMW y, en la configuración LMW-HMW, puede evitarse generalmente, sin embargo, puede usarse para minimizar la concentración de monómeros requerida en el reactor para HMW. Esto reduce los requisitos de energía de desgasificación aguas abajo.

10 En todas las realizaciones de la invención, un beneficio de la invención es que la optimización del equilibrio de actividades medias de los reactores, los rendimientos espacio-tiempo y los requisitos de enfriamiento, aunque minimizando al mismo tiempo la concentración C_{ligeros} en el depósito de vaporización instantánea a fin de evitar la necesidad de recomprimir, conduce a una eficacia mejorada. Esta invención puede permitir que se consigan
15 eficacias de monómero de menos de 1,015, generalmente menos de 1,01 y preferiblemente menos de 1,006 aun cuando se emplee un rendimiento espacio-tiempo de al menos 100 kg/m³/h, más preferiblemente al menos 150 kg/m³/h, lo más preferiblemente al menos 200 kg/m³/h en cada reactor. Por "eficacia de monómero" se entiende la relación en peso de etileno + comonómero consumidos a polímero producido.

En el caso en el que el catalizador usado para la reacción de polimerización sea un catalizador de Ziegler-Natta, se prefiere que se use un único potenciador de la actividad y supresor de subproductos en el reactor para LMW. Un
20 ejemplo es un hidrocarburo halogenado, y más particularmente un clorometano de la fórmula $\text{CH}_x\text{Cl}_{4-x}$ donde x es un número entero de 1 a 3. El clorometano más preferido es el cloroformo, CHCl_3 . 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 añadido al reactor al titanio añadido al reactor sea mayor de 0,1, preferiblemente entre 0,2 y 1. El uso de un hidrocarburo halogenado es particularmente deseable cuando se usa junto con sistemas
25 catalíticos en los tanto potencia la actividad como suprime la formación de etano, tales como catalizadores de Ziegler-Natta. También es útil en un reactor que produce polímero de bajo peso molecular ya que tiene el efecto combinado de potenciar la actividad y suprimir la formación de etano. La formación de etano se suma a la concentración de reactivos ligeros en el reactor, haciendo de ese modo más difícil mantener la concentración de C_{ligeros} en la alimentación al depósito de vaporización instantánea por debajo del nivel requerido por la invención. La
30 formación de etano puede ser particularmente significativa cuando se elaboran polímeros de bajo peso molecular, particularmente si está presente hidrógeno. Cuando se elabora un 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 alta concentración de hidrógeno contribuyen ambas a una reducción en la actividad de polimerización. Hidrocarburos halogenados tales como cloroformo pueden proporcionar por lo tanto un doble beneficio, al reforzar la actividad y
35 también minimizar la concentración de C_{ligeros} en el segundo reactor.

Un tipo preferido de reactor utilizado para tales polimerizaciones es un reactor cíclico, que es una construcción tubular continua que comprende al menos dos, por ejemplo cuatro, secciones verticales y al menos dos, por ejemplo
40 cuatro, secciones horizontales. El calor de polimerización típicamente se retira usando intercambio indirecto con un medio de enfriamiento, preferiblemente agua, en camisas que rodean al menos parte del reactor cíclico tubular. El volumen de un reactor cíclico en un sistema de múltiples reactores puede variar, pero está típicamente en el intervalo 10-200m³. Se prefiere que el reactor de polimerización utilizado en la presente invención sea un reactor cíclico.

Presiones típicas empleadas en el reactor cíclico están entre 0,1-10 MPa g, preferiblemente entre 3 y 5 MPa g.

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

Los monómeros de alfa-mono-olefina generalmente empleados en tales reacciones son una o más 1-olefinas que tienen hasta 8 átomos de carbono por molécula y sin ramificación más cerca del doble enlace de la posición 4.
50 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. Buteno-1, penteno-1 y hexeno-1 son comonómeros particularmente preferidos para la copolimerización de etileno.

En una realización de la invención, el polímero es una resina de polietileno que tiene una densidad de más de 940 kg/m³ y un HLMI de 1 a 100 g/10 min, y que comprende 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, comprendiendo la primera fracción de polietileno un polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad de hasta 935 kg/m³ y un HLMI de menos de 1 g/10 min, y comprendiendo la segunda fracción de polietileno un
55

polietileno de alta densidad que tiene una densidad de al menos 960 kg/m³, preferiblemente al menos 965 kg/m³, y un MI2 de más de 100 g/10 min, y la resina de polietileno.

5 Diluyentes típicos para las suspensiones en cada reactor incluyen hidrocarburos que tienen de 2 a 12, preferiblemente de 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 ciclopentano y ciclohexano o sus mezclas. En el caso de la polimerización de etileno, el diluyente es generalmente inerte con respecto al catalizador, el cocatalizador y el polímero producido (tal como hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos líquidos), a una temperatura tal que al menos 50% (preferiblemente al menos 70%) del polímero formado sea insoluble en el mismo. El isobutano se prefiere particularmente como el diluyente.

15 Las condiciones de funcionamiento también pueden ser tales que los monómeros actúen como el diluyente como es el caso en los llamados procedimientos de polimerización en masa. Se ha encontrado que los límites de concentración de la lechada en porcentaje en volumen pueden aplicarse independientemente del peso molecular del diluyente y ya sea el diluyente inerte o reactivo, líquido o supercrítico. El monómero de propileno se prefiere particularmente como el diluyente para la polimerización de propileno.

Se conocen en la técnica métodos de regulación del peso molecular. Cuando se usan catalizadores de Ziegler-Natta, metaloceno y de tipo de metal de transición tardío tridentados, se usa preferiblemente hidrógeno, dando como resultado una presión de hidrógeno superior un peso molecular medio inferior. Cuando se usan catalizadores tipo cromo, la temperatura de polimerización se usa preferiblemente para regular el peso molecular.

20 En plantas comerciales, el polímero en partículas se separa del diluyente de tal modo que el diluyente no se exponga a contaminación a fin de permitir el reciclado del diluyente hacia la zona de polimerización con purificación mínima, si existe. Separar el polímero en partículas producido por el procedimiento de la presente invención del diluyente típicamente puede ser mediante cualquier método conocido en la técnica, por ejemplo, puede implicar bien (i) el uso de ramas de sedimentación verticales discontinuas tales que el flujo de la lechada a través de la abertura de las mismas proporcione una zona en la que las partículas de polímero puedan sedimentarse en alguna extensión del diluyente, o bien (ii) la extracción continua de producto a través de una sola o múltiples compuertas de extracción, cuya localización puede ser en cualquier parte del reactor cíclico, pero es preferiblemente adyacente al extremo aguas debajo de una sección horizontal del circuito. El funcionamiento de reactores de gran diámetro con alta concentración de sólidos en la lechada minimiza la cantidad del diluyente principal extraído del circuito de polimerización. El uso de dispositivos concentradores sobre la lechada de polímero extraída, preferiblemente hidrociclones (individuales o en el caso de hidrociclones múltiples en paralelo o en serie), potencia adicionalmente la recuperación de diluyente de un modo eficaz energéticamente ya que se evita la reducción de presión significativa y la vaporización de diluyente recuperado. Incrementar la concentración de componentes fácilmente condensables, por ejemplo a través de la adición de diluyente reciente o reciclado, aguas arriba del hidrociclón es un medio adicional para mejorar el margen de funcionamiento del reactor final y reducir la concentración de monómero despresurizado al depósito de vaporización instantánea de media presión.

40 Cuando el reactor final del sistema de múltiples reactores es un reactor cíclico, la lechada de polímero extraída, y preferiblemente concentrada, se despresuriza, y opcionalmente se calienta, antes de la introducción en un recipiente de vaporización instantánea primario. La corriente se calienta preferiblemente después de la despresurización. Como consecuencia de la invención, el diluyente y cualesquiera vapores de monómero recuperados en el recipiente de vaporización instantánea primario pueden condensarse sin recompresión. Típicamente, se reciclan a continuación hacia el procedimiento de polimerización. Típicamente, la presión en el recipiente de vaporización instantánea primario es 0,5-2,5 MPa g, preferiblemente 0,5-1,5 MPa g. Los sólidos recuperados del recipiente de vaporización instantánea primario se hacen pasar habitualmente a un recipiente de vaporización instantánea secundario para retirar materiales volátiles residuales.

50 El procedimiento de acuerdo con la invención es aplicable a todos los sistemas catalíticos de polimerización de olefinas, particularmente los elegidos de catalizadores de tipo Ziegler, en particular los derivados de titanio, circonio o vanadio, y de catalizadores de óxido de cromo soportados por sílice o compuestos inorgánicos activados térmicamente y de catalizadores de tipo metaloceno, siendo el metaloceno un derivado ciclopentadienílico de un metal de transición, en particular de titanio o circonio.

Ejemplos no limitativos de catalizadores de tipo Ziegler son los compuestos que comprenden un metal de transición elegido de los grupos IIIB, IVB, VB o VIB de la tabla periódica, magnesio y un halógeno obtenidos al mezclar 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.

55 Los catalizadores de tipo metaloceno pueden ser metalocenos activados bien mediante un alumoxano o bien mediante un agente ionizante según se describe, por ejemplo, en EP 500944A (Mitsui Toatsu Chemicals).

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

- de 10 a 30% en peso de metal de transición, preferiblemente de 15 a 20% en peso,
- 5 de 20 a 60% en peso de halógeno, preferiblemente de 30 a 50% en peso,
- de 0,5 a 20% en peso de magnesio, habitualmente de 1 a 10% en peso,
- de 0,1 a 10% en peso de aluminio, generalmente de 0,5 a 5% en peso, el resto consiste generalmente en elementos que surgen de los productos usados para su fabricación, tales como carbono, hidrógeno y oxígeno. El metal de transición y el halógeno son preferiblemente titanio y cloro. Los catalizadores más
- 10 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
 - Contenido de aluminio menor de 5% en peso
 - 15 Contenido orgánico residual menor de 40% en peso

Las polimerizaciones, particularmente las catalizadas con catalizadores Ziegler, se llevan a cabo típicamente en presencia de un cocatalizador. Es posible usar cualquier cocatalizador conocido en la técnica, especialmente compuestos que comprenden al menos un enlace químico aluminio-carbono, tales como compuestos de organoaluminio opcionalmente halogenados, que pueden comprender oxígeno o un elemento del grupo I de la tabla

20 periódica, y aluminóxanos. Ejemplos particulares serían compuestos de organoaluminio, de trialkilaluminios tales como trietilaluminio, triisobutilaluminio, mono- y dialcóxidos de aluminio 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 comprenden litio tales como $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Los compuestos de organoaluminio, especialmente los que no están halogenados, son

25 muy adecuados. El trietilaluminio y el triisobutilaluminio son especialmente ventajosos.

En una realización particular de la invención, el catalizador empleado en el procedimiento es un catalizador de Ziegler-Natta, la relación en peso de polímero de LMW a HMW es de 40:60 a 60:40, y el rendimiento espacio-tiempo (definido como producción de polímero en kg/h por unidad de volumen de reactor) es al menos 150, preferiblemente al menos 200, lo más preferiblemente al menos 250.

30 Se prefiere que el catalizador basado en cromo comprenda un catalizador de óxido de cromo soportado que tiene un soporte que contiene titanía, por ejemplo un soporte compuesto de sílice y titanía. Un catalizador basado en cromo particularmente preferido puede comprender 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 basado en el peso del catalizador que contiene cromo. El soporte comprende al menos 2% en peso de titanio, preferiblemente alrededor de 2 a 3% en peso de titanio, más

35 preferiblemente alrededor de 2,3% en peso de titanio basado en el peso del catalizador que contiene cromo. El catalizador basado en cromo puede tener una superficie específica de 200 a 700 m^2/g , preferiblemente de 400 a 550 m^2/g , y una porosidad volumétrica de más de 2 cc/g , preferiblemente de 2 a 3 cc/g . Los catalizadores basados en cromo pueden usarse junto con activadores tales como compuestos organometálicos de aluminio o de boro. Se prefieren compuestos de organoboro tales como trialkilboros en los que las cadenas alquílicas comprenden hasta

40 20 átomos de carbono. El trietilboro se prefiere particularmente.

Si el catalizador empleado es un catalizador de metalloceno, comprende preferiblemente un compuesto de bis-tetrahidroindenilo (THI). Preferiblemente, el sistema catalítico comprende (a) un componente de catalizador de metalloceno que comprende un compuesto de bis-tetrahidroindenilo de la fórmula general $(\text{IndH}_4)_2\text{R}^n\text{MQ}_2$ en la que cada IndH_4 es igual o diferente y es tetrahidroindenilo o tetrahidroindenilo sustituido, R^n es un puente que comprende

45 un radical alquíleno $\text{C}_1\text{-C}_4$, un dialquilgermanio o silicio o siloxano, o un radical alquilfosfina o amina, puente que está sustituido o no está 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 el componente catalítico. Cada compuesto de bis-tetrahidroindenilo puede estar sustituido del mismo modo o de forma diferente entre sí en una o más posiciones en el anillo de ciclopentadienilo, el anillo de ciclohexenilo y el puente de etileno. Cada grupo sustituyente puede elegirse

50 independientemente de los de fórmula XR_v en la que X se elige del grupo IVB, oxígeno y nitrógeno y cada R es igual o diferente y se elige de hidrógeno o hidrocarbilo 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 sustituyentes no deben ser tan voluminosos que afecten a la coordinación del monómero olefínico al metal M. Los sustituyentes en el anillo de ciclopentadienilo tienen preferiblemente R como hidrógeno o CH₃. Más preferiblemente, al menos uno y lo más preferiblemente ninguno de los anillos de ciclopentadienilo está sustituido. En una realización particularmente preferida, ninguno de los indenilos está sustituido. El metal M es preferiblemente circonio, hafnio o titanio, lo más preferiblemente circonio. Cada Q es igual o diferente y puede ser un radical hidrocarbilo o hidrocarboxi que tienen 1-20 átomos de carbono o un halógeno. Hidrocarbilos adecuados incluyen arilo, alquilo, alquenilo, alquilarilo o arilalquilo. Cada Q es preferiblemente halógeno. El dicloruro de etilen-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio es un compuesto de bis-tetrahidroindenilo particularmente preferido.
- 5
- 10 Los catalizadores de cromo soportados en sílice se someten típicamente a una etapa de activación inicial en aire a una temperatura de activación elevada. La temperatura de activación varía preferiblemente de 500 a 850°C, más preferiblemente de 600 a 750°C.
- 15 En el procedimiento de la invención, el primer reactor de la serie se abastece con catalizador y el cocatalizador además del diluyente y monómero, y cada reactor subsiguiente se abastece con, al menos, monómero, en particular etileno, y con la lechada que surge de un reactor precedente de la serie, comprendiendo esta mezcla el catalizador, el cocatalizador y una mezcla de los polímeros producidos en un reactor precedente de la serie. Opcionalmente, es posible alimentar un segundo reactor y/o, si es apropiado, al menos uno de los siguientes reactores con catalizador y/o cocatalizador reciente. Sin embargo, es preferible introducir el catalizador y el cocatalizador exclusivamente en un primer reactor.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir un polietileno multimodal en al menos dos reactores conectados en serie, en el que 20-80% en peso de un polímero de alto peso molecular (HMW) se elabora en suspensión en un primer reactor y 20-80% en peso de un polímero de bajo peso molecular (LMW) se elabora en suspensión en un segundo reactor, en el que la relación de la actividad media en el reactor para LMW a la actividad media en el reactor para HMW es de 0,25 y 1,5, donde la actividad media en cada reactor se define como la velocidad de polietileno producido en el reactor (kg de PE/h) / [concentración de etileno en el reactor (% en moles) x tiempo de permanencia en el reactor (horas) x velocidad de alimentación de catalizador al reactor (g/h)], definiéndose el tiempo de permanencia como la masa del polímero en el reactor (kg)/la velocidad de salida de polímero del reactor (kg/h), y en el que el volumen del segundo reactor es al menos 10%, preferiblemente al menos 30% y más preferiblemente al menos 50% mayor que el volumen del primer reactor, y la relación de longitud a diámetro del primer reactor, L/D(1), es mayor que la del segundo reactor, L/D(2), y preferiblemente al menos 20% mayor.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la concentración de sólidos en el segundo reactor para LMW, definida como la masa de polímero dividida por la masa total de lechada, es al menos 35% en peso, lo más preferiblemente entre 45% en peso y 60% en peso, y/o la relación de la concentración de sólidos en el primer reactor a la del segundo reactor se mantiene a menos de 1,0, preferiblemente entre 0,6 y 0,8.
3. Procedimiento para producir un polietileno multimodal en al menos dos reactores conectados en serie, en el que 20-80% en peso de un polímero de alto peso molecular (HMW) se elabora en suspensión en un primer reactor y 20-80% en peso de un polímero de bajo peso molecular (LMW) se elabora en suspensión en un segundo reactor, en el que la concentración de sólidos en el segundo reactor para LMW, definida como la masa de polímero dividida por la masa total de lechada, es al menos 35% en peso, lo más preferiblemente entre 45% en peso y 60% en peso, y/o la relación de la concentración de sólidos en el primer reactor a la del segundo reactor se mantiene a menos de 1,0, preferiblemente entre 0,6 y 0,8, y el volumen del segundo reactor es al menos 10%, preferiblemente al menos 30% y más preferiblemente al menos 50% mayor que el volumen del primer reactor, y la relación de longitud a diámetro del primer reactor, L/D(1), es mayor que la del segundo reactor, L/D(2), y preferiblemente al menos 20% mayor.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la relación de la actividad media en el reactor para LMW a la actividad media en el reactor para HMW es de 0,25 y 1,5, donde la actividad media en cada reactor se define como la velocidad de polietileno producido en el reactor (kg de PE/h) / [concentración de etileno en el reactor (% en moles) x tiempo de permanencia en el reactor (horas) x velocidad de alimentación de catalizador al reactor (g/h)], definiéndose el tiempo de permanencia como la masa del polímero en el reactor (kg)/la velocidad de salida de polímero del reactor (kg/h)
5. Procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la concentración de sólidos en el primer reactor para HMW está entre 20% en peso y 50% en peso, más preferiblemente entre 25% en peso y 35% en peso.
6. Procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la relación L/D(1) a L/D(2) es mayor de 1,5, preferiblemente mayor de 2.
7. Procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la relación de longitud a diámetro (L/D) del primer reactor para HMW es mayor de 500, preferiblemente entre 750 y 3000, y lo más preferiblemente mayor de 800, por ejemplo 800-1500,
8. Procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la relación de longitud a diámetro (L/D) del segundo reactor para LMW es mayor de 200, preferiblemente 200-1000, y lo más preferiblemente 250-750, por ejemplo 300-550.
9. Procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el rendimiento espacio-tiempo (definido como producción de polímero en kg/h por unidad de volumen de reactor) medio en todos los reactores combinados es mayor de 100 kg/m³/h, preferiblemente mayor de 150 kg/m³/h, y más preferiblemente mayor de 200 kg/m³/h.
10. Procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el catalizador empleado en el procedimiento es un catalizador de Ziegler-Natta, la relación en peso de polímero de LMW a HMW es de 40:60 a 60:40, y el rendimiento espacio-tiempo (definido como producción de polímero en kg/h por unidad de volumen de reactor) es al menos 150, preferiblemente al menos 200, lo más preferiblemente al menos 250.

11. Procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la relación de concentración de etileno en fase líquida (en % en moles) en el segundo reactor a la del primer reactor es 5 o menos, preferiblemente 3 o menos, y más preferiblemente 2,5 o menos.
- 5 12. Procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la concentración de etileno en el segundo reactor es menos de 8% en moles, preferiblemente entre 1,5% en moles y menos de 8% en moles.
13. Procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la temperatura del primer reactor se mantiene entre 60 y 80°C, y es preferiblemente menor de 75°C.
- 10 14. Procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que una lechada que contiene el polietileno multimodal se transfiere del segundo de los dos reactores a un depósito de vaporización instantánea que funciona a una presión y una temperatura tales que al menos 50% en moles, preferiblemente que al menos 80% en moles, más preferiblemente 90% en moles, lo más preferiblemente 95% en moles del componente líquido de la lechada se extraiga del depósito de vaporización instantánea como un vapor.
- 15 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que la concentración en el segundo reactor de componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50 también satisface la ecuación $C_{\text{ligeros}} < 7 + 0,07(40 - T_c) + 4,4(P_c - 0,8) - 7 (CH_2/C_{Et})$, donde C_{ligeros} , C_{CH_2} , y C_{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, T_c es la temperatura de condensación (°C) de dicho vapor, y P_c es la presión (MPa g) en la posición en la que se condensa el vapor extraído del depósito de vaporización instantánea.