



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 505**

51 Int. Cl.:
C08F 10/02 (2006.01)
C08F 2/14 (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07727743 .2**
96 Fecha de presentación : **03.04.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2004711**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.12.2008**

54 Título: **Procedimiento para mejorar la polimerización de etileno y uno o mas comonomeros opcionales en un reactor de polimerización en bucle.**

30 Prioridad: **03.04.2006 EP 06112155**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.09.2011

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

72 Inventor/es: **Dewachter, Daan**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 364 505 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para mejorar la polimerización de etileno y uno o más comonómeros opcionales en un reactor de polimerización en bucle

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere al campo de la polimerización de olefinas. En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para mejorar la polimerización de etileno y uno o más comonómeros opcionales en un reactor de polimerización en bucle. En otro aspecto, la presente invención se refiere a un reactor de polimerización adecuado para el procedimiento de polimerización de un monómero y un comonómero de olefina opcional.

Antecedentes de la invención

- 10 El polietileno (PE) se sintetiza polimerizando monómeros de etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$). Debido a que el PE es barato, seguro, estable en la mayoría de los entornos y fácil de procesar, los polímeros de polietileno son útiles en muchas aplicaciones. Según las propiedades, el polietileno se puede clasificar en diversos tipos, tales como, pero sin limitarse a, LDPE (polietileno de baja densidad), LLDPE (polietileno lineal de baja densidad) y HDPE (polietileno de alta densidad). Cada tipo de polietileno tiene propiedades y características diferentes.

- 15 Las polimerizaciones de etileno se llevan a cabo frecuentemente en un reactor en bucle usando monómero, diluyente líquido y catalizador, uno o más comonómeros opcionales, e hidrógeno. La polimerización en un reactor en bucle se realiza normalmente bajo condiciones de suspensión, con el polímero producido normalmente en forma de partículas sólidas, que se suspenden en el diluyente. La suspensión en el reactor se hace circular continuamente con una bomba para mantener de manera eficaz la suspensión de las partículas sólidas de polímero en el diluyente líquido. El producto se descarga del reactor en bucle por medio de ramales de sedimentación, que funcionan en un principio de lote para recuperar el producto. La sedimentación en los ramales se usa para incrementar la concentración de sólidos de la suspensión recubierta finalmente como suspensión de producto. El producto se descarga además a través de líneas de rebaba a un tanque de venteo, en el que la mayoría del diluyente y de los monómeros sin reaccionar se evaporan y se reciclan. Las partículas de polímero se secan, se pueden añadir aditivos y finalmente el polímero se puede extrudar y peletizar.

- Las propiedades moleculares de los polímeros de etileno, tales como la cristalinidad o la densidad, el peso molecular promedio y la distribución del peso molecular (DPM) se determinan por una serie de factores tales como la naturaleza y la concentración de los reactivos o las condiciones de polimerización. La distribución de peso molecular (DPM), que también se denomina polidispersidad, se define como la proporción de la masa molar promedio en peso (M_p) dividida por la masa molar promedio en número (M_n). La DPM da una indicación de la uniformidad del grado de polimerización y, por tanto, la longitud y el peso de las cadenas de polímero. Por tanto, los polímeros con una DPM menor se caracterizan por una mayor uniformidad que los polímeros con una DPM mayor. En general, los polímeros de polietileno con distribuciones de peso molecular reducidas tienen una resistencia al craqueo por tensión mayor y mejores propiedades ópticas. Los polímeros de polietileno con distribuciones de peso molecular amplias tienen generalmente una resistencia al impacto mayor.

- El control de las condiciones de reacción durante el procedimiento de polimerización para controlar la distribución del peso molecular de un polímero es importante, pero es difícil de realizar en la práctica. Durante el procedimiento de polimerización, la concentración de los reactivos, incluyendo el monómero, uno o más comonómeros opcionales e hidrógeno, variará y tenderá a disminuir mientras los reactivos se convierten para formar el polímero en el transcurso del procedimiento de polimerización. Mientras disminuyen los reactivos a lo largo de la trayectoria del reactor, se producen fluctuaciones en las temperaturas de reacción y fluctuaciones en la concentración de los reactivos a lo largo del reactor. Según se incremente la longitud del reactor en bucle, la concentración de los reactivos tenderá a variar en mayor medida. El grado con el que disminuye la concentración de los reactivos también es dependiente de la velocidad de las reacciones correspondientes. La variación en la concentración de un reactivo será más pronunciada cuanto más rápido se consuma el reactivo durante el procedimiento de polimerización. Esto contribuirá a propiedades de polímero no uniformes. En especial, el hidrógeno es difícil de controlar ya que la concentración de hidrógeno requerida durante la polimerización es muy pequeña.

- El documento WO 2004/024782 da a conocer un procedimiento de polimerización de suspensión en el que el monómero de olefina se alimenta a un reactor en bucle continuo en dos o más de puntos de alimentación. Este documento también se refiere a la posibilidad de introducir un catalizador en el reactor en bucle a través de una pluralidad de alimentaciones de catalizador. Además, de acuerdo con este documento, se puede proporcionar una pluralidad de comonómeros en el reactor en bucle. Sin embargo, este documento no se pronuncia con respecto a la necesidad de controlar la concentración de hidrógeno en el reactor de polimerización durante la polimerización.

- En vista de lo anterior, existe una necesidad en la técnica de proporcionar un procedimiento para mejorar la polimerización de etileno. Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento de polimerización de etileno mejorado.

Más en particular, es un objeto de la invención proporcionar un procedimiento para controlar la distribución del peso molecular del polímero de etileno. En particular, es un objeto proporcionar un procedimiento para reducir la distribución del peso molecular del polímero de etileno.

5 Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar un procedimiento para controlar la concentración de los reactivos, y especialmente del hidrógeno, en un reactor de polimerización durante la polimerización.

La presente invención pretende proporcionar un producto final de polímero que tenga una homogeneidad en la composición mejorada. La presente invención también pretende proporcionar un producto final de polímero que tenga una calidad mejorada. Es otro objeto de la invención proporcionar un producto final de polímero que tenga propiedades ópticas físicas mejoradas.

10 Sumario

La presente invención se refiere en un primer aspecto a un procedimiento para mejorar la polimerización de etileno. El procedimiento para la polimerización de monómero de etileno con uno o más comonómeros de olefina opcionales en un reactor de polimerización en bucle comprende las etapas de:

- 15 - alimentar monómero de etileno, uno o más comonómeros de olefina opcionales y un diluyente, dentro del reactor en bucle,
- alimentar al menos un catalizador de polimerización dentro del reactor,
- polimerizar dicho monómero y dicho(s) comonómero(s) opcional(es) para producir una suspensión de polímero que comprende esencialmente diluyente líquido y partículas de polímero de etileno sólidas, y
- descargar dicha suspensión de polímero fuera del reactor,

20 y en particular se caracteriza porque dicho procedimiento comprende además las etapas de controlar la proporción de hidrógeno/monómero a lo largo de la trayectoria del reactor mediante alimentación espacialmente separada, múltiple, de hidrógeno a lo largo de la trayectoria del reactor en bucle.

De acuerdo con la presente invención, la proporción de hidrógeno/etileno se controla adecuadamente en el reactor de polimerización, alimentando hidrógeno dentro del reactor en entradas múltiples a lo largo de la trayectoria del reactor. 25 En una realización preferida, la proporción de hidrógeno/monómero se controla, de acuerdo con el presente procedimiento, proporcionando al menos dos entradas de alimentación de hidrógeno espacialmente separadas a lo largo de la trayectoria del reactor en bucle. En otra realización preferida, las entradas múltiples para alimentar hidrógeno están situadas de forma equidistante a lo largo de la trayectoria del reactor.

El solicitante ha mostrado que el control adecuado de la proporción de hidrógeno/etileno a lo largo de la trayectoria del reactor de acuerdo con la presente invención permite minimizar las fluctuaciones en las concentraciones de hidrógeno en el reactor. Manteniendo la proporción de hidrógeno con respecto a etileno en un nivel adecuado a lo largo de la trayectoria del reactor, el presente procedimiento proporciona ventajosamente una mejora en el control del peso molecular y de la distribución del peso molecular de los polímeros preparados. El presente procedimiento permite 35 reducir la distribución del peso molecular del polímero producido. El presente procedimiento también permite obtener polímeros que tengan propiedades ópticas mejoradas. El control de la proporción de hidrógeno/etileno a lo largo de la trayectoria del reactor permite además obtener polímeros de etileno que tengan una homogeneidad en la composición mejorada. Debido a que las cantidades necesarias de hidrógeno durante un procedimiento de polimerización son bajas en comparación con otros reactivos, no se espera que un ajuste de la concentración de hidrógeno durante el procedimiento de polimerización de como resultado la preparación del producto de polímero con tales propiedades 40 mejoradas.

El presente procedimiento se aplica al primer bucle y/o al segundo bucle de un reactor en doble bucle.

La presente invención se dará a conocer además en detalle a continuación en el presente documento. La descripción sólo se da a modo de ejemplo y no limita la invención. Los números de referencia se refieren a las figuras anexas al presente documento.

45 Descripción de las figuras

La **figura 1** es una representación esquemática de un reactor en bucle individual que tiene puntos de alimentación múltiples de hidrógeno. Cada entrada de alimentación de hidrógeno está dotada con medios de control de flujo separados.

La **figura 2** es una representación esquemática de un reactor de polimerización en doble bucle en el que los puntos de alimentación múltiples de hidrógeno se proporcionan en el primer y en el segundo reactor en bucle. 50

La **figura 3A** muestra la evolución del índice de fusión MI2 durante una campaña de producción usando dos entradas de alimentación de hidrógeno espacialmente separadas.

La **figura 3B** muestra la evolución del índice de fusión MI2 durante una campaña de producción usando sólo una entrada de alimentación de hidrógeno.

- 5 La **figura 4A** muestra la desviación de temperatura ΔT de la temperatura del reactor real y de la temperatura del reactor objetivo durante una campaña de producción usando dos entradas de alimentación de hidrógeno espacialmente separadas.

La **figura 4B** muestra la desviación de temperatura ΔT de la temperatura del reactor real y de la temperatura del reactor objetivo durante una campaña de producción usando sólo una entrada de alimentación de hidrógeno.

10 **Descripción detallada de la invención**

La presente invención es especialmente aplicable al procedimiento de polimerización de etileno. La "polimerización de etileno" adecuada incluye, pero no se limita a, homopolimerización de etileno o copolimerización de etileno y al menos un comonomero de olefina. La polimerización de etileno comprende alimentar a un reactor los reactivos incluyendo el monómero de etileno, uno o más comonomeros ópticos, un diluyente, un catalizador, opcionalmente un cocatalizador y un agente de terminación tal como hidrógeno.

El presente procedimiento de polimerización para preparar polietileno puede incluir un procedimiento para preparar polietileno monomodal o bimodal. "PE bimodal" se refiere a PE que se fabrica usando dos reactores, que están conectados entre sí en serie, siendo las condiciones de funcionamiento diferentes en los dos reactores. Por el presente documento, las partículas de polímero que tienen diferentes pesos moleculares se prepararán en los diferentes reactores. "PE monomodal" se produce en un reactor individual o usando dos reactores en serie, con condiciones de funcionamiento idénticas.

Los comonomeros de olefina que son adecuados para usarse de acuerdo con la presente invención pueden comprender, pero no se limitan a, alfa-olefinas C_3 - C_{20} alifáticas. Ejemplos de alfaolefinas C_3 - C_{20} alifáticas adecuadas incluyen propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno. En una realización preferida de la presente invención, dicho comonomero es 1-hexeno. Sin embargo, debe quedar claro de la presente invención que también se pueden aplicar otros comonomeros de acuerdo con la presente invención.

Los diluyentes que son adecuados para usarse de acuerdo con la presente invención pueden comprender, pero no se limitan a, diluyentes hidrocarburos tales como disolventes hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, o versiones halogenadas de tales solventes. Los disolventes preferidos son hidrocarburos saturados, de cadena lineal o de cadena ramificada, de C_{12} o menor, hidrocarburos aromáticos o alicíclicos saturados de C_5 a C_9 o hidrocarburos halogenados de C_2 a C_6 . Ejemplos ilustrativos no limitantes de disolventes son butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, metilciclopentano, metilciclohexano, isooctano, benceno, tolueno, xileno, cloroformo, clorobenzenos, tetracloroetileno, dicloroetano y tricloroetano. En una realización preferida de la presente invención, dicho diluyente es isobutano. Sin embargo, debe quedar claro de la presente invención que también se pueden aplicar otros diluyentes de acuerdo con la presente invención.

Como se usa en el presente documento, el término "suspensión de polimerización" o "suspensión de polímero" o "suspensión" significa sustancialmente una composición de dos fases que incluyen sólidos de polímero y líquido. Los sólidos incluyen catalizador y una olefina polimerizada, tal como polietileno. Los líquidos pueden comprender un diluyente inerte, tal como isobutano, con monómero disuelto tal como etileno, un agente de control del peso molecular tal como hidrógeno, comonomero(s) opcional(es), uno o más agentes antiestáticos, agentes antiincrustantes, eliminadores de radicales, u otros aditivos de procedimiento.

La reacción de polimerización puede usar sistemas de catalizadores altamente sofisticados que inicien la polimerización y propaguen la reacción. De acuerdo con la presente invención, el término "catalizador" se define en el presente documento como una sustancia que provoca un cambio en la velocidad de una reacción de polimerización sin consumirse ella misma en la reacción. El término "cocatalizador", tal como se usa en el presente documento, se refiere a materiales que se pueden usar junto con un catalizador para mejorar la actividad del catalizador durante la reacción de polimerización.

Se conocen bien en la técnica catalizadores y cocatalizadores adecuados para su uso en la polimerización de etileno.

50 De acuerdo con una realización preferida dicho catalizador puede ser un catalizador de metaloceno. El término "catalizador de metaloceno" se usa en el presente documento para describir cualquier complejo de metal de transición que consiste en átomos de metal unidos a uno o dos ligandos. En una realización preferida, el catalizador de metaloceno tiene una fórmula general MX, en la que M es un compuesto de metal de transición seleccionado del grupo IV y en la que X es un ligando compuesto de uno o dos grupos de ciclopentadienilo (Cp), indenilo, fluorenilo o sus derivados. Ejemplos ilustrativos de catalizadores de metaloceno comprenden, pero no se limitan a, Cp_2ZrCl_2 , Cp_2TiCl_2

o Cp_2HfCl_2 . El presente procedimiento es ventajoso en procedimientos de polimerización en los que se aplican catalizadores de metalloceno, especialmente porque tales catalizadores tienen una buena respuesta al hidrógeno.

5 En otra realización, dicho catalizador puede ser un catalizador de Ziegler-Natta. El "catalizador de Ziegler-Natta" es preferentemente de fórmula general MX_n , en la que M es un compuesto de metal de transición seleccionado del grupo IV a VII, en la que X es un halógeno y en la que n es la valencia del metal. Preferentemente, M es un metal del grupo IV, grupo V o grupo VI, más preferentemente titanio, cromo o vanadio y lo más preferentemente titanio. Preferentemente, X es cloro o bromo, y lo más preferentemente, cloro. Ejemplos ilustrativos de los compuestos de metal de transición comprenden, pero no se limitan a, $TiCl_3$, $TiCl_4$.

En otra realización, el catalizador puede ser un catalizador de metalloceno o un catalizador de Ziegler-Natta.

10 En otra realización más, dicho catalizador puede ser un catalizador de cromo. El término "catalizadores de cromo" se refiere a catalizadores obtenidos por deposición de óxido de cromo sobre un soporte, por ejemplo, un soporte de sílice o aluminio. Ejemplos ilustrativos de catalizadores de cromo comprenden, pero no se limitan a, $CrSiO_2$ o $CrAl_2O_3$.

15 Se sabe en la técnica, que la proporción de hidrógeno/etileno puede diferir en diferentes puntos en un reactor de polimerización y que esta proporción es difícil de controlar durante la reacción de polimerización. La mayor diferencia en las proporciones de hidrógeno/etileno se observará generalmente entre un punto justo antes y un punto justo después de un punto de alimentación de hidrógeno. Sólo con ese único punto de alimentación en un reactor en bucle significa que la suspensión habrá realizado un paso completo alrededor del bucle. Cuando más largo sea el reactor, más importante será esta diferencia de proporción. Como resultado del mismo, las cadenas de polímero que se forman cerca de la entrada del reactor (como se define en el punto en el que comienza la reacción de polimerización), y las cadenas de polímero formadas cerca de la salida del reactor pueden mostrar diferentes propiedades. La presente invención proporciona un procedimiento en el que se minimiza la variación en la proporción de hidrógeno/etileno. Para esto, la invención comprende la etapa de controlar la proporción de hidrógeno/monómero a lo largo de la trayectoria del reactor proporcionando inyección múltiple de hidrógeno a lo largo de la trayectoria del reactor en bucle. Los términos "trayectoria" y "trayectoria de flujo" del reactor se usan en el presente documento como sinónimos y se definen como la ruta interna que sigue la corriente de reactivos y la suspensión de polímero formado en el reactor.

20 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el presente procedimiento comprende proporcionar al menos dos entradas de alimentación de hidrógeno a lo largo de la trayectoria del reactor en bucle. En otra realización preferida, el presente procedimiento comprende proporcionar al menos tres entradas de alimentación de hidrógeno a lo largo de la trayectoria del reactor en bucle. En otra realización preferida, el presente procedimiento comprende proporcionar al menos cuatro entradas de alimentación de hidrógeno a lo largo de la trayectoria del reactor en bucle.

25 En otra realización, las entradas múltiples para alimentar el hidrógeno están posicionadas espacialmente separadas entre sí en el reactor. Preferentemente, las entradas de alimentación múltiples de hidrógeno están posicionadas de forma equidistante a lo largo de la trayectoria del reactor para mantener la proporción de hidrógeno/monómero sustancialmente constante a lo largo de la trayectoria completa del reactor. Alternativamente, se pueden proporcionar entradas de alimentación de hidrógeno en posiciones no equidistantes en el reactor. Se pueden elegir sitios de posicionamiento particularmente adecuados de alimentación de hidrógeno en función de parámetros de reacción, tales como temperatura de reacción, proporción de hidrógeno/monómero, actividad de la bomba del reactor, distribución de sólidos en los reactores, flujo de reactivos en el reactor, etc. Preferentemente, las alimentaciones de hidrógeno están posicionadas cerca de los codos del fondo o de la parte superior del reactor.

30 En otra realización más, el presente procedimiento comprende además controlar de forma separada el caudal de cada alimentación de hidrógeno, espacialmente separada, a lo largo de la trayectoria del reactor en bucle. En una realización, cada línea de alimentación de hidrógeno está dotada con o conectada con un medio de control de flujo separado para controlar el caudal de inyección de hidrógeno en el reactor. En otra realización, el número de medios de control de flujo es menor que el número de medios para alimentar el hidrógeno. Los medios de control de flujo múltiples pueden ser espacialmente separados, o pueden estar centralizados y cerca entre sí en el espacio.

35 En una realización particularmente preferida, el presente procedimiento comprende reducir la variación en la proporción de hidrógeno/monómero entre la proporción en la entrada del reactor y la proporción en la salida del reactor, es decir, el punto en el que el reactor ha sido completamente atravesado. El presente procedimiento comprende reducir la variación en la proporción hidrógeno/monómero hasta una variación que es menor del 40%, y preferentemente menor del 30%, y más preferentemente menor del 20%, e incluso más preferentemente menor del 10%.

El presente procedimiento es adecuado para aplicarse a un reactor en bucle individual.

40 El presente procedimiento también es adecuado para aplicarse al primer bucle y/o al segundo bucle de un reactor en doble bucle.

Un procedimiento para la polimerización de monómero de etileno con uno o más comonómeros de olefina opcionales en un reactor en doble bucle, un segundo reactor en bucle interconectado con un primer reactor en bucle, comprende las etapas de:

- 5 - transferir suspensión de polímero que comprende esencialmente diluyente líquido y partículas de polímero de etileno sólidas del primer reactor al segundo reactor,
- alimentar reactivos que comprenden monómero de etileno, diluyente, uno o más comonómeros opcionales y/o un catalizador de polimerización en el segundo reactor,
- polimerizar adicionalmente dichos reactivos en dicho reactor para producir una suspensión de polímero que comprende esencialmente diluyente líquido y partículas de polímero de etileno sólidas;
- 10 - permitir que dicha suspensión de polímero sedimente en uno o más ramales de sedimentación conectados al segundo reactor, y
- descargar la suspensión de polímero sedimentada de dichos uno o más ramales de sedimentación fuera del reactor.

15 En una realización, tal procedimiento se caracteriza además porque comprende la etapa de controlar la proporción de hidrógeno/monómero a lo largo de la trayectoria del primer reactor mediante alimentación espacialmente separada, múltiple, de hidrógeno a lo largo de la trayectoria del primer reactor. Controlar la proporción de hidrógeno/monómero a lo largo de la trayectoria del primer reactor permite controlar propiedades tales como, pero sin limitarse a, la distribución de peso molecular de partículas de polímeros, que se transfieren del primer reactor al segundo reactor, y/o partículas de polímero, que se descargan del segundo reactor. En particular, la invención proporciona un
20 procedimiento, que permite reducir la distribución de peso molecular de las partículas de polímero que se transfieren del primer reactor al segundo reactor y/o que se descargan del segundo reactor. Cuando la proporción de hidrógeno/etileno no se controla adecuadamente en el primer reactor de un sistema en doble bucle, las partículas de polímero que tienen propiedades insatisfactorias, especialmente con respecto a su distribución del peso molecular, se transferirán del primer reactor al segundo reactor. Como resultado del mismo, la reacción de polimerización en el
25 segundo reactor también dará como resultado partículas de polímero que tienen propiedades insatisfactorias, en particular con respecto a su distribución del peso molecular. De acuerdo con la presente invención, las alimentaciones de hidrógeno múltiples se proporcionan por lo tanto en el primer reactor de un reactor en doble bucle.

30 En otra realización, el procedimiento se caracteriza porque comprende la etapa de controlar la proporción de hidrógeno/monómero a lo largo de la trayectoria del segundo reactor mediante alimentación espacialmente separada, múltiple, de hidrógeno a lo largo de la trayectoria del segundo reactor. La presente invención proporciona un procedimiento para controlar, y preferentemente reducir, la distribución de peso molecular de las partículas de polímero, que se descargan del segundo reactor de polimerización.

35 En otra realización más, el procedimiento se caracteriza porque comprende la etapa de controlar la proporción de hidrógeno/monómero a lo largo de la trayectoria del primer y del segundo reactor mediante alimentación espacialmente separada, múltiple, de hidrógeno a lo largo de la trayectoria del primer y del segundo reactor. La presente invención proporciona un procedimiento para controlar, y preferentemente reducir, la distribución de peso molecular de las partículas de polímero, que se descargan del primer y del segundo reactor de polimerización. De acuerdo con la presente realización, los productos de polímero que tienen propiedades mejoradas se pueden obtener como resultado de un procedimiento de polimerización bajo condiciones bimodales, a través del cual los polímeros con diferentes pesos moleculares se preparan en los diferentes reactores. En la práctica, el hidrógeno se alimenta por ello
40 por medio de entradas múltiples en el reactor en el que se prepara el polímero de bajo peso molecular, pero también en el reactor en el que se prepara el polímero de alto peso molecular, aunque la cantidad de hidrógeno necesaria para el procedimiento de polimerización en el último reactor es muy baja.

45 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el presente procedimiento comprende proporcionar al menos dos entradas de alimentación de hidrógeno a lo largo de la trayectoria del primer y/o del segundo reactor. En otra realización preferida, el presente procedimiento comprende proporcionar al menos tres entradas de alimentación de hidrógeno a lo largo de la trayectoria del primer y/o del segundo reactor. En otra realización preferida, el presente procedimiento comprende proporcionar al menos cuatro entradas de alimentación de hidrógeno a lo largo de la trayectoria del primer y/o del segundo reactor en bucle.

50 En otra realización, las entradas múltiples para alimentar el hidrógeno están posicionadas espacialmente separadas entre sí en el primer y/o el segundo reactor. Preferentemente, las entradas de alimentación múltiples de hidrógeno están posicionadas de forma equidistante a lo largo de la trayectoria del primer y/o del segundo reactor. Alternativamente, se pueden proporcionar entradas de alimentación de hidrógeno en posiciones no equidistantes en el primer y/o el segundo reactor. Preferentemente, las alimentaciones de hidrógeno están posicionadas cerca de los
55 codos del fondo o de la parte superior del primer y/o del segundo reactor.

En otra realización más, el presente procedimiento comprende además controlar de forma separada el caudal de cada alimentación de hidrógeno, espacialmente separada, a lo largo de la trayectoria del primer y/o del segundo reactor. En una realización, cada línea de alimentación de hidrógeno está dotada con o conectada con un medio de control de flujo separado para controlar el caudal de inyección de hidrógeno en el primer y/o el segundo reactor. En otra realización, el número de medios de control de flujo es menor que el número de medios para alimentar el hidrógeno. Los medios de control de flujo múltiples pueden ser espacialmente separados, o pueden estar centralizados y cerca entre sí en el espacio.

En otra realización, la invención proporciona un procedimiento que comprende además alimentación espacialmente separada, múltiple, de monómero y/o uno o más comonómeros de olefina opcionales a lo largo de la trayectoria del reactor en bucle.

De acuerdo con una realización preferida, el presente procedimiento comprende proporcionar al menos dos entradas de alimentación de monómero y/o uno o más comonómeros de olefina opcionales a lo largo de la trayectoria del reactor en bucle. En otra realización preferida, el presente procedimiento comprende proporcionar al menos tres entradas de alimentación de monómero y/o uno o más comonómeros de olefina opcionales a lo largo de la trayectoria del reactor en bucle. En otra realización preferida, el presente procedimiento comprende proporcionar al menos cuatro entradas de alimentación de monómero y/o uno o más comonómeros de olefina opcionales a lo largo de la trayectoria del reactor en bucle.

En otra realización, las entradas múltiples para alimentar monómero y/o uno o más comonómeros de olefina opcionales están posicionadas espacialmente separadas entre sí en el reactor. Preferentemente, las entradas de alimentación múltiples de monómero y/o uno o más comonómeros de olefina opcionales están posicionadas de forma equidistante a lo largo de la trayectoria del reactor. Alternativamente, las entradas de alimentación de monómero y/o uno o más comonómeros de olefina opcionales se pueden proporcionar en posiciones no equidistantes del reactor. Se pueden elegir sitios de posicionamiento particularmente adecuados para alimentar comonómero(s) en función de parámetros de reacción, tales como temperatura de reacción, concentración de reactivos, proporción de comonómero/monómero, actividad de la bomba del reactor, distribución de sólidos en los reactores, flujo de reactivos en el reactor, etc. Preferentemente, las alimentaciones de comonómero(s) están posicionadas cerca de los codos del fondo o de la parte superior del reactor.

Los reactivos del monómero y/o de uno o más de los comonómeros de olefina opcionales se pueden alimentar individualmente entre sí, por ejemplo, mediante entradas de alimentación separadas, o alternativamente, de forma conjunta y en proporciones adecuadas, por ejemplo, a través de una entrada de alimentación común.

Cuando se alimenta de forma múltiple el monómero a lo largo de la trayectoria del reactor de acuerdo con el presente procedimiento, se prefiere alimentar monómero junto con un diluyente. Preferentemente, la proporción monómero/diluyente es menor de 5/1, y por ejemplo de 3/1 o 2/1. El etileno es un gas. El reactor se hace funcionar preferentemente lleno de líquido. Por lo tanto, se prefiere inyectar etileno junto con diluyente de modo que parte del etileno ya esté disuelto en el diluyente. Por tanto, la alimentación comprende un líquido o bien un líquido con burbujas de etileno.

Cuando se alimenta de forma múltiple el comonómero a lo largo de la trayectoria del reactor, de acuerdo con el presente procedimiento, también se prefiere alimentar comonómero junto con un diluyente. Preferentemente, la proporción de comonómero/diluyente es menor de 1/3, y por ejemplo, de 1/5.

Cuando se alimenta de forma múltiple monómero a lo largo de la trayectoria del reactor junto con comonómero de acuerdo con el presente procedimiento, la proporción de comonómero/monómero es preferiblemente menor de 1/5, y por ejemplo, de 1/10.

Las entradas de alimentación múltiples de reactivos tales como comonómero pueden ser similares a o diferentes de las entradas de alimentación de hidrógeno. La presente invención puede proporcionar entradas de alimentación múltiples, separadas, de comonómero, entradas de alimentación múltiples separadas de hidrógeno, entradas de alimentación comunes de hidrógeno y comonómero, o cualquier combinación de tales entradas de alimentación en un reactor en bucle.

En un ejemplo, el presente procedimiento comprende alimentación espacialmente separada, múltiple, de hidrógeno, y alimentación individual de monómero y/o comonómero. En otro ejemplo, el presente procedimiento comprende alimentación espacialmente separada, múltiple, de hidrógeno, alimentación espacialmente separada, múltiple, de monómero y alimentación individual de comonómero. La alimentación múltiple de monómero e hidrógeno se puede realizar a través de la misma o bien a través de diferentes entradas de alimentación, o bien una combinación de las mismas. En otro ejemplo más, el presente procedimiento comprende alimentación espacialmente separada, múltiple, de hidrógeno, alimentación espacialmente separada, múltiple, de comonómero y alimentación individual de monómero. La alimentación múltiple de comonómero e hidrógeno se puede realizar a través de la misma o bien a través de diferentes entradas de alimentación, o bien una combinación de las mismas. En otro ejemplo más, el presente procedimiento comprende alimentación espacialmente separada, múltiple, de hidrógeno, alimentación

espacialmente separada, múltiple, de monómero y alimentación espacialmente separada, múltiple, de comonómero. La alimentación múltiple de monómero, comonómero e hidrógeno se puede realizar a través de la misma o bien a través de diferentes entradas de alimentación, o bien una combinación de las mismas.

5 En otra realización, el presente procedimiento comprende controlar de forma separada el caudal de cada alimentación, espacialmente separada, de monómero y/o comonómero a lo largo de la trayectoria del reactor en bucle. Por lo tanto, en una realización cada línea de alimentación de monómero y/o comonómero puede estar conectada a un medio de control de flujo separado para controlar el flujo de inyección de monómero y/o comonómero en el reactor. En tal caso, el número de medios de control de flujo corresponde preferentemente al número de medios para alimentar monómero, y/o el uno o más comonómeros de olefina opcionales. En otra realización, el número de medios de control de flujo es menor que el número de medios para alimentar monómero y/o comonómero(s). Los medios de control de flujo múltiples pueden ser espacialmente separados, o pueden estar centralizados y cerca entre sí en el espacio.

En otra realización más, la inyección múltiple de comonómero se puede aplicar a un reactor en bucle individual. La inyección múltiple de comonómero(s), como se explica anteriormente, también se puede aplicar al primer bucle y/o al segundo bucle de un reactor en doble bucle.

15 En otra realización, la invención se refiere a un reactor de polimerización en bucle adecuado para la polimerización de etileno, con un comonómero de olefina opcional, tal como, por ejemplo, hexeno. Tal reactor puede comprender un reactor en bucle individual (véase, por ejemplo la **FIG. 1**) o un reactor en doble bucle (véase, por ejemplo **FIG. 2**), que comprende un segundo reactor en bucle 2 que está interconectado con un primer reactor en bucle 1.

En referencia ahora a la **FIG. 1**, se representa un reactor en bucle individual 1 que comprende una pluralidad de tuberías interconectadas 6 que definen una trayectoria de flujo continua 11 para una suspensión de polímero. Dicha suspensión consiste esencialmente en etileno, un catalizador de polimerización, diluyente líquido, preferentemente isobutano, y partículas de polímero de etileno sólido. Aunque el reactor en bucle 1 se ilustra con cuatro tuberías verticales, dicho reactor en bucle puede estar equipado con menos o más tuberías, tal como 4 o más tuberías, por ejemplo, entre 4 y 20 tuberías verticales. Las secciones verticales de los segmentos de tuberías están provistas preferiblemente con camisas 7. Se puede extraer el calor de polimerización por medio de agua de refrigeración que circula en estas camisas del reactor. El reactor 1 se hace funcionar preferentemente en un modo lleno de líquido. El etileno, opcionalmente hexeno, diluyente tal como isobutano, se introduce en el reactor 1 por medio de 9. A través de esta línea de flujo 9 también se introduce hidrógeno junto con los otros reactivos. El reactor 1 también se alimenta con catalizador, opcionalmente junto con un cocatalizador o agente de activación, por medio del conducto 8. En una realización preferida, este catalizador es un catalizador de metaloceno. En una realización preferida, se introducen los catalizadores corriente arriba de la bomba de circulación 3, por medio de la línea 8, mientras que el diluyente, el monómero, los comonómeros, el hidrógeno y los aditivos de la reacción se introducen preferentemente corriente abajo de la bomba de circulación 3 por medio de la línea 9. Se hace circular direccionalmente la suspensión de polimerización por todo el reactor en bucle 1 como se ilustra por las flechas 11 por una o más bombas, tales como bombas de flujo axial 3. Se puede hacer funcionar la bomba mediante un motor eléctrico 4. Como se usa en el presente documento, el término "bomba" incluye cualquier dispositivo para comprimir la impulsión, elevar la presión de un fluido, por medio, por ejemplo, de un pistón o un grupo de propulsores rotatorios 5. De acuerdo con la presente invención, la bomba es preferentemente de tipo axial. Se puede retirar el producto de polímero del reactor en bucle, por descarga continua o periódica a través de uno o más ramales de sedimentación 112 junto con algún diluyente. Los ramales de sedimentación 112 están provistos de una válvula de aislamiento 113, preferentemente una válvula de bola, que se puede cerrar cuando la presión del reactor disminuye por debajo de un valor elegido. Además, los ramales de sedimentación 112 pueden estar provistos de válvulas de descarga o de retirada de producto 114. El producto de polímero descargado se envía a una zona de recuperación de producto, por ejemplo, por medio de un conducto 116, en el que se separan las partículas de polímero de los restantes reactivos. El reactor en bucle ilustrado en la **FIG. 1** comprende tres medios 10 para alimentar adicionalmente hidrógeno en dicho reactor, además de la línea 9. Cada medio 10 para alimentar separadamente hidrógeno al reactor 1 está conectado a un medio de control de flujo 19.

La **FIG. 2** ilustra un reactor en doble bucle en el que un primer reactor 1 está interconectado con un segundo reactor en bucle 2. La suspensión de polimerización se mantiene en circulación en los reactores en bucle 1, 2. La suspensión de polímero o el producto de polímero intermedio se puede retirar de los reactores en bucle, por descarga continua o periódica a través de uno o más ramales de sedimentación 12 junto con algún disolvente. Como se ilustra en la **FIG. 2**, la suspensión de polímero sedimentada en los ramales de sedimentación 12 del reactor 1 se puede retirar por medio de una válvula de tres vías 17 a otro reactor 2, al que se transfiere por medio de una o más líneas de transferencia 15. La línea de transferencia 15 conecta la válvula de tres vías 17, proporcionada a la salida del ramal de sedimentación 12 de un reactor 1, con la entrada en el otro reactor 2, donde se proporciona una válvula de pistón 18. Los ramales de sedimentación 12 están provistos de una válvula de aislamiento 13, preferentemente una válvula de bola, que se puede cerrar cuando la presión del reactor disminuye por debajo de un valor elegido. Además, los ramales de sedimentación pueden estar provistos con válvulas de descarga o de extracción de producto 14. La descarga se realiza de modo que el volumen descargado de un ramal de sedimentación corresponde sustancialmente al volumen de la suspensión de polímero sedimentada en dicho ramal de sedimentación desde su descarga previa. La válvula de descarga 14 puede ser cualquier tipo de válvula, que pueda permitir la descarga continua o periódica de la suspensión

de polímero, cuando está totalmente abierta. La suspensión de polímero sedimentada en los ramales de sedimentación 12 del reactor 2 se puede retirar a una zona de recuperación de producto, por ejemplo, por medio del conducto 16.

5 El primer reactor en bucle 1 ilustrado en la **FIG. 2** comprende tres medios 10 para alimentar de forma adicional hidrógeno en dicho reactor, además de la línea 9. El segundo reactor en bucle 2 ilustrado en la **FIG. 2** también comprende tres medios de alimentación adicional de hidrógeno 110, además de la línea 9.

10 El reactor en bucle individual y el primer y/o el segundo reactor de un reactor en doble bucle puede comprender además medios múltiples para alimentar otros reactivos tales como monómero y/o comonómero. Estos medios de alimentación adicional pueden corresponder a los medios de alimentación para hidrógeno 10, 110, o pueden comprender medios de alimentación, separados, diferentes de los medios de alimentación para hidrógeno (no mostrado).

15 Por razones de brevedad y de claridad, no se han incluido ni en esta descripción ni en los dibujos adjuntos equipamientos auxiliares convencionales tales como bombas, válvulas adicionales y otros equipamientos de procedimiento ya que no toman parte en la explicación de la invención, tampoco se han ilustrado dispositivos de control y medición adicionales que se usarían normalmente en un procedimiento de polimerización. En una realización preferida, se entiende que, de acuerdo con la presente invención, pueden proporcionarse todas las líneas y conductos aplicados para alimentar reactivos, si es necesario con medios de medición de flujo.

Ejemplos

Ejemplo A

20 Se copolimerizaron etileno y 1-hexeno en un reactor en bucle de suspensión en presencia de un catalizador de metalloceno soportado bajo condiciones de polimerización estándar usando isobutano como diluyente. El reactor en bucle de suspensión tuvo un volumen de reacción de aproximadamente 100 m³ y un tiempo de ciclo de ca. 45 s. El término "tiempo de ciclo" se define como el tiempo que tarda una partícula, etc. en completar un circuito completo alrededor del reactor de polimerización. El polímero de etileno-hexeno resultante tuvo una densidad objetivo de 0,934 g/cm³ y un MI2 objetivo de 0,9 dg/min (medidos de acuerdo con ISO 1133, condición D, a una temperatura de 190°C y a una carga de 2,16 kg). Hidrógeno, que se usa como el agente de terminación de la cadena, se alimentó en el reactor en bucle a través de dos entradas de alimentación de hidrógeno espacialmente separadas. Estas dos entradas de alimentación se espaciaron a lo largo de la longitud del reactor en bucle de modo que la distancia mínima entre las dos entradas de alimentación fue de aproximadamente un tercio de la longitud del reactor en bucle.

30 **Ejemplo B (Ejemplo comparativo)**

Se copolimerizaron etileno y 1-hexeno del mismo modo que se describe para el ejemplo A, con la excepción de que sólo se usó una entrada de alimentación para hidrógeno para alimentar hidrógeno en el reactor en bucle.

RESULTADOS

35 Se muestra un resumen de los resultados en la tabla 1. Se muestran resultados más detallados relativos a la temperatura del reactor y al índice de fusión del copolímero de de etileno-hexeno en las figuras 3 y 4.

Tabla 1

	Unidad	Ejemplo A	Ejemplo B (comparativo)
Número de entradas de alimentación de hidrógeno		2	1
MI2 Objetivo	dg/min	0,90	0,90
Promedio para la campaña de producción	dg/min	0,89	0,73
Desviación estándar	dg/min	0,05	0,28
Desviación estándar de la diferencia entre temperaturas del reactor real y objetivo	°C	0,15	0,65

40 La evolución del índice de fusión MI2 para el ejemplo A, es decir, con dos entradas de alimentación de hidrógeno espacialmente separadas, está ilustrada en la **fig. 3A**. La gráfica muestra que el índice de fusión durante una campaña de producción industrial prolongada fue de entre 0,8 y 1,0 dg/min, siendo el objetivo 0,9 dg/min. El promedio de todos los datos del índice de fusión obtenidos durante la campaña de producción es de 0,89 dg/min, por tanto, extremadamente cerca del valor objetivo. Los resultados del ejemplo B, es decir, sólo con una entrada de alimentación de hidrógeno, se muestran en la **fig. 3B**. Como se indica en la gráfica, los valores del índice de fusión durante una campaña de producción industrial estuvieron en el intervalo de desde aproximadamente 0,2 hasta 1,4 dg/min, siendo el promedio a lo largo de la campaña de producción total de 0,73 dg/min.

La comparación visual de la evolución del índice de fusión para los ejemplos A y B, como se ilustra en la **fig. 3A** resp. a la **fig. 3B** muestra que el control del índice de fusión es mucho mejor para el ejemplo A, es decir, con dos entradas de alimentación de hidrógeno usadas para alimentar hidrógeno al reactor. Esta impresión visual se confirma por las desviaciones estándar de los índices de fusión, que es de 0,05 para el ejemplo A, es decir, con dos entradas de alimentación de hidrógeno, y de 0,28 para el ejemplo B, es decir, sólo con una entrada de alimentación de hidrógeno.

Sorprendentemente, el uso de dos entradas de alimentación de hidrógeno en lugar de sólo una dio como resultado un control mucho mejor de las condiciones de reacción en el reactor en bucle de suspensión. La mejora en el control de la reacción se puede ver, por ejemplo, en las fluctuaciones de temperatura en el reactor. La **fig. 4A** muestra la diferencia ΔT entre las temperaturas del reactor real y objetivo para el ejemplo A, es decir, con dos entradas de alimentación espacialmente separadas. La **fig. 4B** muestra la misma diferencia ΔT para el ejemplo B, es decir, sólo con una entrada de alimentación de hidrógeno. La comparación de la curva para el ejemplo A, que se da en la **fig. 4A**, con la curva para el ejemplo B, que se da en la **fig. 4B**, muestra que el control de la temperatura con dos entradas de alimentación espacialmente separadas es mucho mejor que sólo con una entrada de alimentación de hidrógeno. Esto también se puede ver comparando las desviaciones estándar respectivas de la diferencia ΔT entre las temperaturas del reactor real y objetivo, que es de 0,15°C para el ejemplo A, es decir, con dos entradas de alimentación de hidrógeno espacialmente separadas, y 0,65°C para el ejemplo B, es decir, sólo con una entrada de alimentación de hidrógeno.

En conclusión, el uso de entradas de alimentación de hidrógeno adicionales conduce a una reducción drástica en las fluctuaciones del índice de fusión de los polímeros producidos en un reactor de polimerización. En particular, el uso de entradas de alimentación de hidrógeno adicionales conduce a una mejora en la estabilidad del flujo de fusión en polimerizaciones usando un catalizador de polimerización sensible al hidrógeno, tal como, por ejemplo, un catalizador basado en metaloceno. Esto, a su vez, permitirá que estos polímeros se conviertan en artículos conformados, tales como, por ejemplo una película, con menos atención a las diferencias de propiedades entre lotes.

En consecuencia, el uso de entradas de alimentación de hidrógeno adicionales conduce a un producto con una mejor homogeneidad. En particular, esto da como resultado un número fuertemente reducido de geles. Esto, a su vez, permitirá la conversión de los polímeros así producidos en artículos conformados, tales como, por ejemplo, una película, con propiedades mejoradas.

Además, el uso de entradas de alimentación de hidrógeno adicionales permite un control mucho mejor de las condiciones de polimerización en el reactor de polimerización, tales como, por ejemplo, una mejora en el control de la temperatura. En consecuencia, la mejora en el control del índice de fusión, así como la mejora en el control de las condiciones de polimerización darán como resultado polímeros con una mejora en la consistencia del producto.

Será evidente para un experto en la técnica que los efectos del uso de entradas de alimentación de hidrógeno adicionales sobre, por ejemplo, la estabilidad de flujo de fusión de los polímeros producidos y el control de las condiciones de polimerización, será más pronunciado cuanto más largo sea el reactor de polimerización. En otras palabras, el efecto será más pronunciado para un reactor con un "tiempo de ciclo" más largo, es decir, el tiempo que tarda una partícula, etc. en completar un circuito completo alrededor del reactor de polimerización.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la polimerización de monómero de etileno con uno o más comonómeros de olefina opcionales en un reactor de polimerización en bucle que comprende las etapas de:
- 5
- alimentar monómero de etileno, uno o más comonómeros de olefina opcionales y un diluyente, dentro del reactor en bucle,
 - alimentar al menos un catalizador de polimerización dentro del reactor,
 - controlar la proporción de hidrógeno/monómero a lo largo de la trayectoria del reactor por alimentación espacialmente separada, múltiple, de hidrógeno a lo largo de la trayectoria del reactor en bucle.
- 10
- polimerizar dicho monómero y dicho(s) comonómero(s) opcional(es) para producir una suspensión de polímero que comprende esencialmente diluyente líquido y partículas de polímero de etileno sólidas, y
 - descargar dicha suspensión de polímero fuera del reactor,
- caracterizado porque** dicho procedimiento comprende además reducir la variación en la proporción de hidrógeno/monómero hasta una variación que sea menor del 40% y **porque** dicho procedimiento se aplica al primer bucle y/o al segundo bucle de un reactor en doble bucle.
- 15
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende controlar la proporción de hidrógeno/monómero proporcionando al menos dos entradas de alimentación de hidrógeno espacialmente separadas a lo largo de la trayectoria del reactor en bucle.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que dichas entradas de alimentación se proporcionan de forma equidistante a lo largo de la trayectoria del reactor en bucle.
- 20
4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende controlar de forma separada el caudal de cada alimentación de hidrógeno, espacialmente separada, a lo largo de la trayectoria del reactor en bucle.
5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho catalizador es un catalizador de metaloceno.
- 25

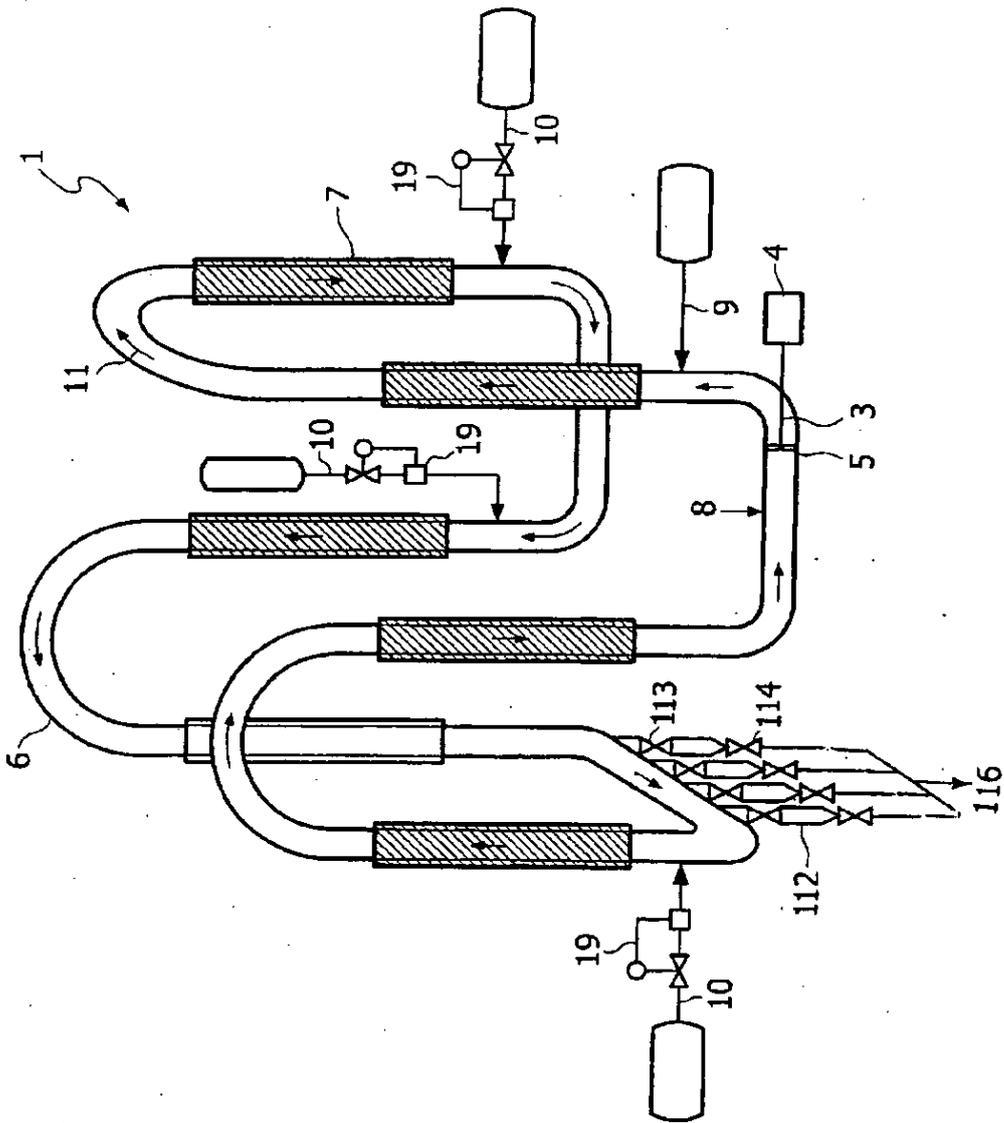


FIG. 1

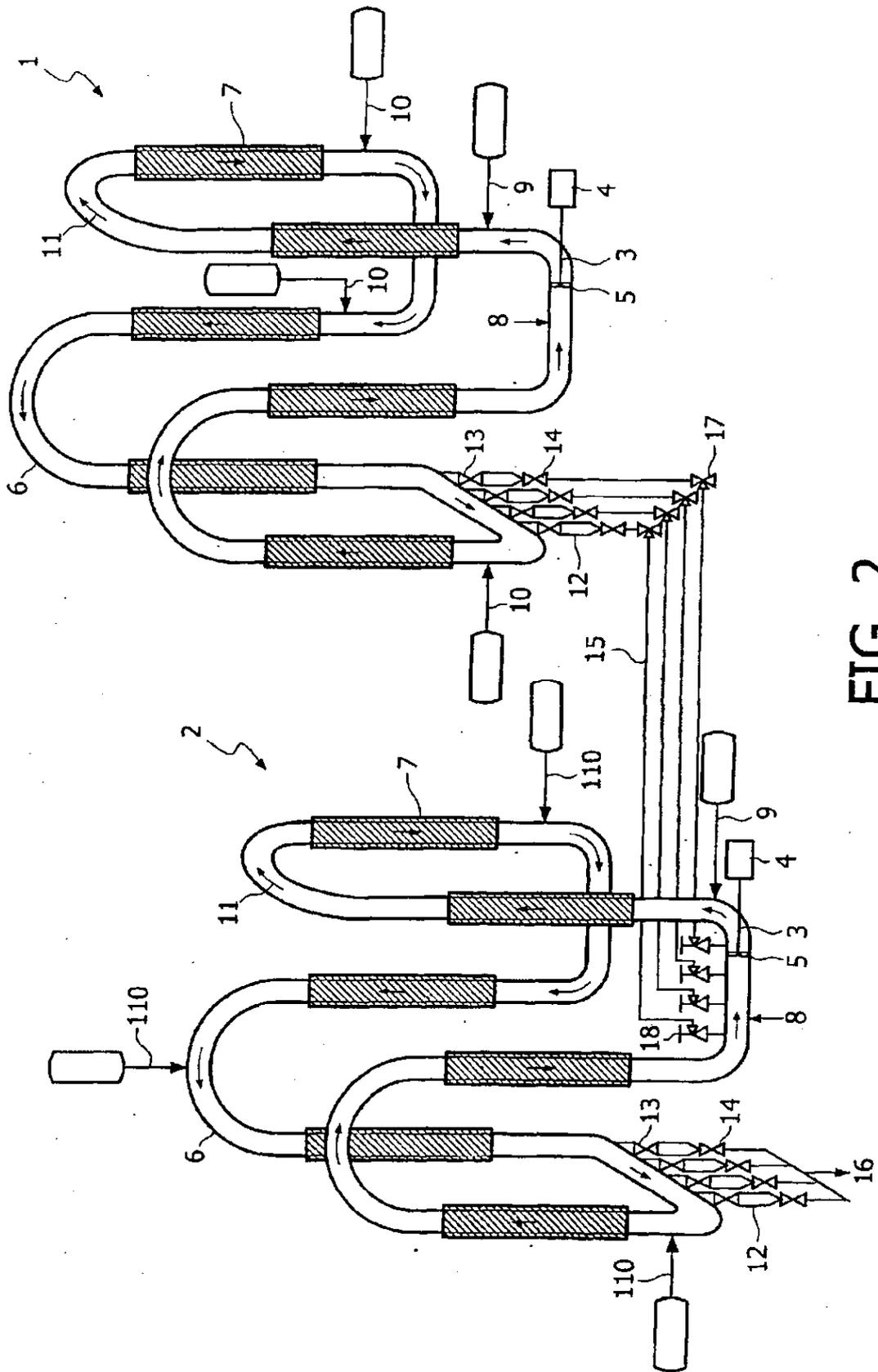


FIG. 2

Fig. 3A

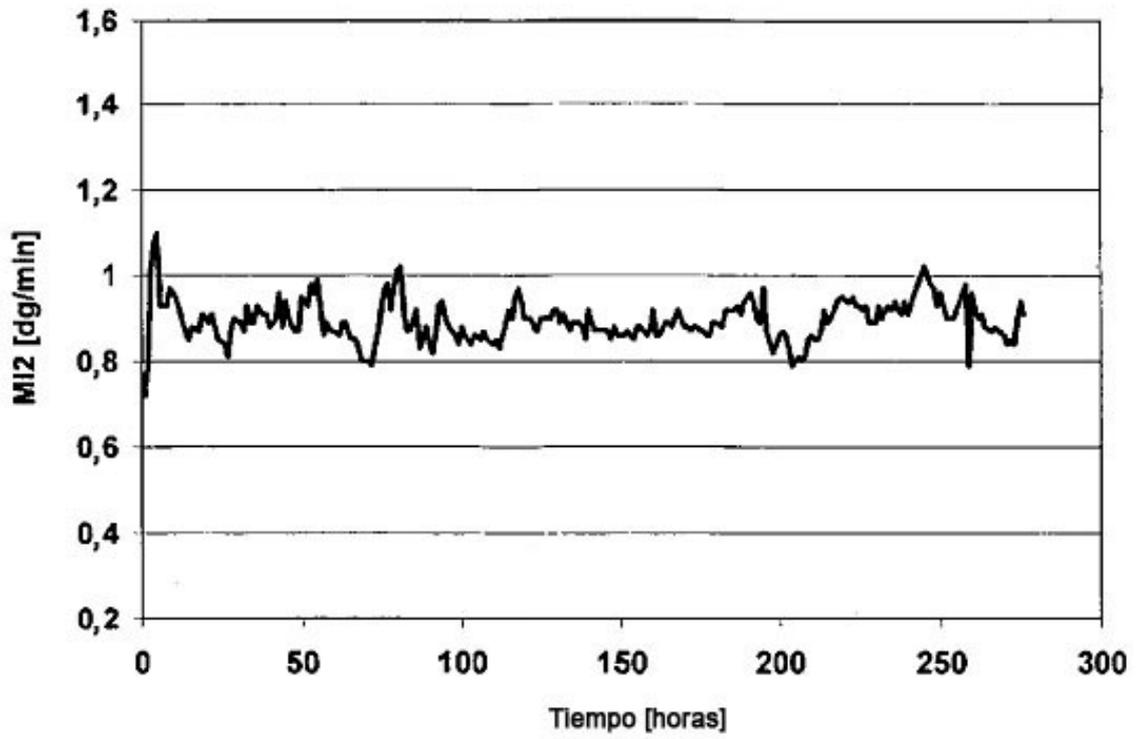


Fig. 3B

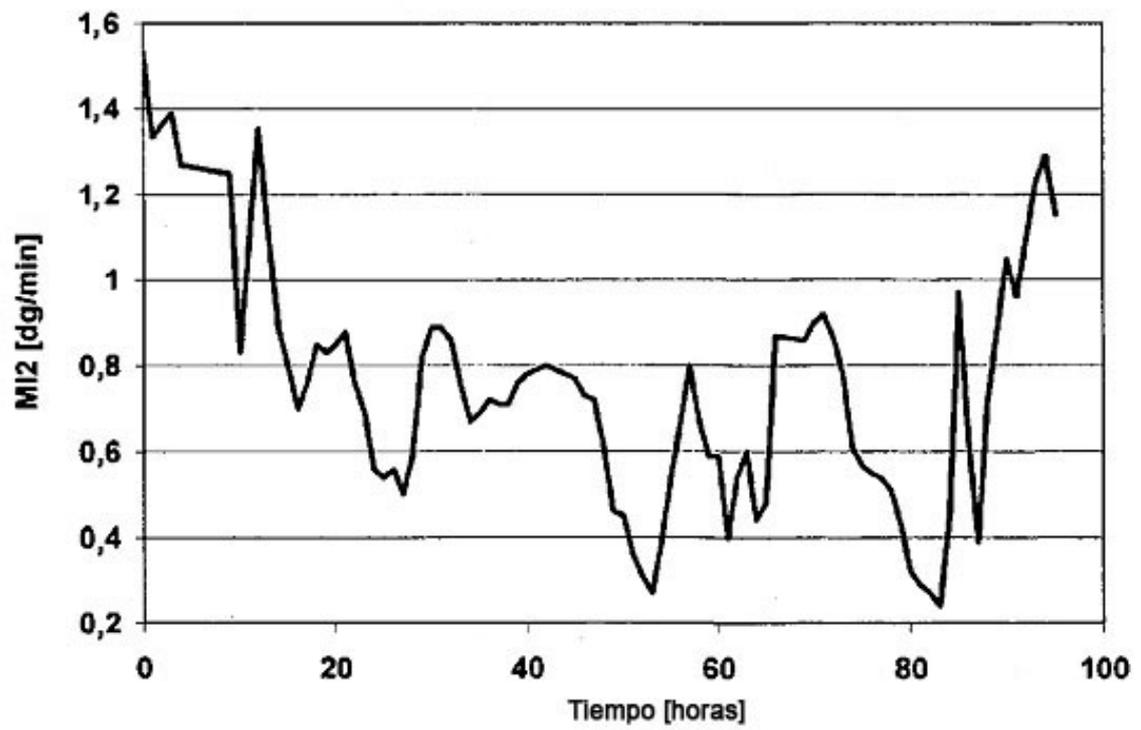


Fig. 4A

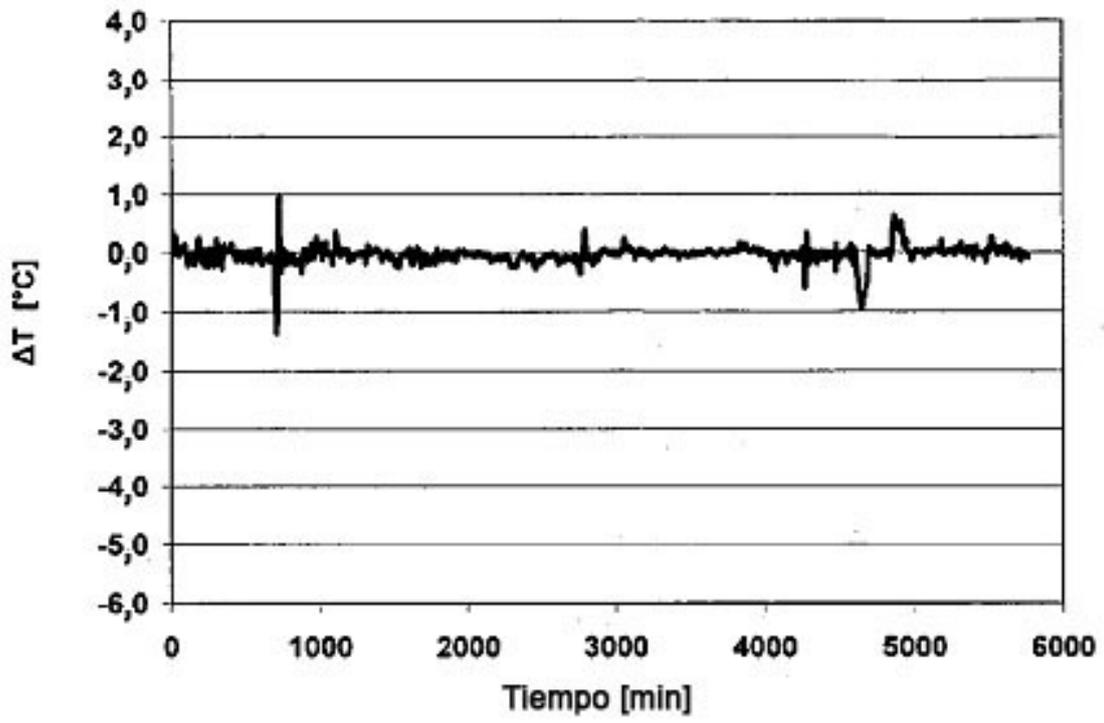


Fig. 4B

