

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 525**

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: **08803370 .9**
96 Fecha de presentación: **29.08.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2185608**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.05.2010**

54 Título: **Procedimiento de polimerización en fase de suspensión espesa**

30 Prioridad:
03.09.2007 EP 07253486

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.03.2012

73 Titular/es:
INEOS MANUFACTURING BELGIUM NV
SCHELDELAAN 482
2040 ANTWERPEN, BE

72 Inventor/es:
KOCH, Benoit;
MARISSAL, Daniel;
PARISEL, Marc y
WALWORTH, Brent R

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 377 525 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).

DESCRIPCION

Procedimiento de polimerización en fase de suspensión espesa

5 La presente invención se refiere a la polimerización de olefinas en reactores con fase de suspensión espesa y, más particularmente, a la polimerización en dos o más reactores dispuestos en serie. La expresión "fase de suspensión espesa" se indicará de aquí en adelante como "slurry".

En la polimerización de olefinas en slurry, ya bien conocida, un monómero olefínico y opcionalmente un comonómero olefínico se polimerizan en presencia de un catalizador en un diluyente en donde el producto polimérico sólido es suspendido y transportado.

10 La polimerización se lleva a cabo habitualmente a temperaturas del orden de 50-125° C y a presiones del orden de 1-100 bares absolutos. El catalizador empleado puede ser cualquier catalizador utilizado habitualmente para la polimerización de olefinas tales como catalizadores de óxido de cromo, catalizadores Ziegler-Natta o catalizadores de tipo metaloceno.

15 Muchos sistemas de reactores múltiples utilizan reactores de tipo bucle, los cuales son de una construcción tubular continua y que comprenden al menos dos, por ejemplo cuatro, secciones verticales y al menos dos, por ejemplo cuatro, secciones horizontales. El calor de polimerización es disipado generalmente empleando intercambio indirecto con un medio de enfriamiento, con preferencia agua, en camisas que rodean al menos parte del reactor de bucle tubular. El volumen de cada reactor de tipo bucle de un sistema de múltiples reactores puede variar pero normalmente es del orden de 10-200 m³, más habitualmente 50-120 m³. Los reactores de bucle empleados en la presente invención son de este tipo genérico.

20 Habitualmente, en el procedimiento de polimerización de polietileno en slurry por ejemplo, la slurry en el reactor comprenderá el polímero en partículas, el diluyente o diluyentes hidrocarbonados, uno o más (co)monómeros, catalizador, terminadores de cadena tal como hidrógeno y otros aditivos en el reactor. En particular, la slurry comprenderá 20-75, con preferencia 30-70% en peso (basado en el peso total de la slurry) de polímero en partículas y 80-25, con preferencia 70-30% en peso (basado en el peso total de la slurry) de medio de suspensión, en donde el medio de suspensión es la suma de todos los componentes fluidos en el reactor y comprenderá el diluyente, monómero olefínico y cualesquiera aditivos; el diluyente inerte puede ser un diluyente inerte o puede ser un diluyente reactivo, en particular un monómero olefínico líquido; cuando el diluyente principal es un diluyente inerte, el monómero olefínico comprenderá normalmente 2-20, con preferencia 4-10% en peso de la slurry.

30 La slurry es bombeada alrededor del sistema de reacción de tipo bucle sin fin de una trayectoria relativamente uniforme a velocidades del fluido suficientes para mantener el polímero en suspensión en la slurry y para mantener una concentración en las secciones transversales y gradientes de carga de sólidos aceptables. La slurry se extrae del reactor de polimerización que contiene el polímero junto con los reactivos e hidrocarburos inertes, los cuales comprenden principalmente diluyente inerte y monómero sin reaccionar. La slurry producto que comprende polímero y diluyente y en la mayoría de los casos catalizador, monómero y comonómero olefínicos, puede descargarse de manera intermitente o continua, empleando opcionalmente dispositivos de concentración tales como hidrociclones o pies de sedimentación para reducir al mínimo la cantidad de fluidos extraídos con el polímero.

35 En las polimerizaciones en reactores múltiples, la composición de la slurry extraída del reactor final depende de muchos factores, además de la composición del producto realmente polimerizado en el reactor final; también depende del producto final deseado y de las condiciones de reacción y proporciones relativas de productos en cualquiera de los reactores situados aguas arriba. Las condiciones de reacción requeridas en el reactor final se ven también 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 media en las condiciones de reacción aguas abajo. De este modo, el control de la composición de la slurry extraída del reactor final y también las condiciones del procedimiento asociadas con la misma, resulta más complejo que en el caso de un solo reactor.

45 Una situación que puede afectar a todos los factores anteriores es el tamaño relativo de los dos reactores de tipo bucle. En una polimerización en múltiples reactores, el segundo reactor y cualesquiera reactores posteriores necesitan ser suficientemente grandes para manipular no solo el polímero producido en el reactor, sino también el polímero transferido desde el reactor o reactores previos. De este modo, es deseable lógicamente construir el segundo reactor y posteriores reactores de tipo bucle de manera que sean más grandes que el primero. Sin embargo, cuando se diseña un sistema de reactores para trabajar con diferentes tipos de catalizadores (por ejemplo, catalizadores Ziegler-Natta, catalizadores de cromo y/o catalizadores de metalocenos), o con un sistema catalítico en donde la actividad media o la tasa de producción requeridas varían de manera importante entre los reactores bajo diferentes regímenes operativos, la relación ideal de tamaños para los reactores en cada caso es probable que sea diferente, dificultando ello la selección de un perfil de tamaño ideal. La relación de actividad en cada reactor bajo condiciones de reacción constantes también varía de manera significativa entre sistemas catalíticos de Ziegler-Natta,

de cromo, de metallocenos y/o de metales de transición tardíos. Finalmente, las necesidades de enfriamiento de los reactores pueden ser diferentes, por ejemplo, cuando se emplean catalizadores de cromo en ambos reactores, la necesidad de enfriamiento es más grande en el primer reactor, mientras que en una disposición estándar o bimodal en donde el segundo reactor contiene todo el polímero producido en el primer reactor, la necesidad de enfriamiento es más grande en el segundo reactor.

La entidad solicitante ha comprobado que puede conseguirse una máxima flexibilidad para sistemas que comprenden al menos dos reactores en serie si los dos reactores son aproximadamente del mismo tamaño.

De este modo, en su primer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de un polietileno multimodal en al menos dos reactores de tipo bucle conectados en serie, en donde, en un reactor, se prepara en suspensión 20-80% en peso de un polímero de alto peso molecular (HMW) y, en otro reactor, se prepara en suspensión 20-80% en peso de un polímero de bajo peso molecular (LMW), preparándose uno de los polímeros en presencia del otro en cualquier orden, en donde la relación de la actividad media en el reactor LMW a la actividad media en el reactor HMW es de 0,25 a 1,5, en donde la actividad media en cada reactor se define como la cantidad de polietileno producido en el reactor (kgPE)/[concentración de etileno en el reactor (moles%) x tiempo de residencia en el reactor (horas) x peso de catalizador en el reactor (g)], definiéndose el tiempo de residencia como la masa del polímero en el reactor (kg)/la tasa de producción de polímero (kg/h), y los dos volúmenes de los dos reactores difieren en menos de 10%.

En general es preferible que la totalidad del volumen, longitud y diámetro de los reactores utilizados difieran cada uno de ellos independientemente en menos de 10%. En dicho caso, también es preferible que la relación de longitud a diámetro de los dos reactores, L/D, difiera en menos de 10%. Sin embargo, en ciertas modalidades de la invención, es más apropiado que el volumen, la longitud y el diámetro de los reactores empleados varíe en más de 10%.

Normalmente, cada uno de los reactores tiene un volumen interno mayor de 10 m³, más comúnmente mayor de 25 m³ y en particular mayor de 50 m³. Intervalos típicos son de 75-200 m³ y más particularmente de 100-175 m³.

La entidad solicitante ha comprobado que empleando reactores de aproximadamente el mismo tamaño (significando ello que sus volúmenes difieren en menos de 10%), es posible operar una gama relativamente amplia de procedimientos de polimerización utilizando diferentes catalizadores y condiciones de reacción, con el fin de obtener polímeros multimodales que tienen la relación de bloques deseada. Además, utilizando dos reactores del mismo tamaño se reducen también los costes de construcción.

Es preferible que ambos reactores estén "llenos de líquido", es decir, que prácticamente no exista en el reactor ningún espacio de cabeza conteniendo gas o vapor.

Las presiones típicas utilizadas en el reactor de tipo bucle se encuentran entre 0,1 y 10 MPa g, preferentemente entre 3 y 5 MPa g.

Con preferencia, el polietileno multimodal tiene una relación de esfuerzo cortante de al menos 15, generalmente entre 15 y 50, y con preferencia entre 21 y 35. Por la expresión "relación de esfuerzo cortante" se quiere dar a entender la relación del índice de fusión en alta carga HLMI del polietileno al MI₅ de polietileno. El HLMI y el MI₅ se miden de acuerdo con la norma ISO Standard 1133 a una temperatura de 190° C empleando cargas de 21,6 kg y 5 kg respectivamente. El MI₂ se mide de manera similar pero empleando una carga de 2,16 kg.

El HLMI del polietileno multimodal que sale del segundo reactor se encuentra preferentemente entre 1 y 100 g/10 min y más preferentemente entre 1 y 40 g/10 min.

El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado para utilizarse con todos los sistemas catalíticos de polimerización de olefinas, en particular aquellos elegidos entre catalizadores de tipo Ziegler, catalizadores de cromo o catalizadores de tipo metalloceno. Los catalizadores preferidos de tipo Ziegler son aquellos derivados de titanio, zirconio o vanadio; catalizadores de cromo preferidos son catalizadores de óxido de cromo soportados sobre sílice o inorgánicos técnicamente activados; y catalizadores de tipo metalloceno preferidos son derivados de ciclopentadienilo de un metal de transición, en particular de titanio o zirconio.

El catalizador empleado para la polimerización puede ser un catalizador Ziegler-Natta. En este caso, es preferible que la relación de polímero LMW a polímero HMW sea de 40:60 a 60:40. También es preferible que el rendimiento en tiempo-espacio (definido como la producción de polímero en kg/h por m³ del reactor) sea de al menos 150 kg/m³/h, con preferencia al menos 200 kg/m³/h, con suma preferencia al menos 250 kg/m³/h.

En una modalidad de la invención, el polímero HMW se prepara en suspensión en el primer reactor y el polímero LMW se prepara en suspensión en el segundo reactor en presencia del polímero HMW. Se puede emplear cualquier catalizador. Con preferencia, las cantidades de cada polímero son de 30-70% en peso y de 70-30% en peso

respectivamente. Los siguientes requisitos se aplican solo a esta modalidad. En esta modalidad, es preferible que la relación de longitud a diámetro del primer reactor HMW, $L/D(1)$, sea mayor que la del segundo reactor LMW, $L/D(2)$. Más preferentemente $L/D(1)$ es al menos 20% mayor que $L/D(2)$ y con suma preferencia al menos 30% mayor. Normalmente, la relación de $L/D(1)$ a $L/D(2)$ es mayor de 1,5, con suma preferencia mayor de 2. Una L/D incrementada proporciona un mayor área superficial por unidad de volumen, lo cual a su vez proporciona una mayor capacidad de enfriamiento, dado que la capacidad para enfriar un reactor depende del área superficial disponible a la cual se puede aplicar el enfriamiento. En general, es preferible que la relación del longitud a diámetro (L/D) del primer reactor sea mayor de 500, con preferencia entre 750 y 3.000 y con suma preferencia mayor de 800.

En las polimerizaciones en múltiples reactores, la composición de la slurry extraída del reactor final depende de muchos factores además de la composición del producto realmente polimerizado en el primer reactor. También depende del producto final deseado y de las condiciones de reacción y proporciones relativas de productos en cualesquiera reactores situados 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 los reactores aguas arriba sobre el potencial de actividad media en las condiciones de reacción aguas abajo. En general es deseable que la mayoría de los componentes líquidos extraídos con el polímero del reactor final sean separados en un tanque de vaporización instantánea a una temperatura y presión tales que los mismos puedan recondensarse sólo por enfriamiento, sin recompresión. Los componentes líquidos restantes no separados por este procedimiento se separan en un segundo tanque de vaporización instantánea que opera a una presión más baja, y estos necesitan ser recomprimidos con el fin de poderse reciclar. La ventaja de este procedimiento, que es referido de aquí en adelante como un procedimiento de "vaporización instantánea a presión media", es que sólo una pequeña proporción de los componentes líquidos vaporizados necesita ser recomprimida con el fin de poderse recondensar. La entidad solicitante ha comprobado que mediante el control cuidadoso de las condiciones de reacción en esta modalidad HMW-LMW de la presente invención es posible asegurar que un procedimiento de "vaporización instantánea a presión media" es capaz de operar sin la necesidad de recomprimir el líquido vaporizado en el primer tanque de vaporización instantánea.

Esta modalidad de la presente invención es particularmente aplicable cuando el catalizador de polimerización es un catalizador Ziegler-Natta, especialmente si la productividad global del procedimiento es de al menos 10 kg de polietileno/g de catalizador, con preferencia mayor de 15 kg de polietileno/g de catalizador, con suma preferencia mayor de 20 kg de polietileno/g de catalizador. Si el catalizador de polimerización es un catalizador de bis-Cp metaloceno, con suma preferencia un compuesto de bis-tetrahidroindenilo (THI), la productividad global del procedimiento en este caso es con preferencia de al menos 3 kg de polietileno/g de catalizador, preferentemente mayor de 6 kg de polietileno/g de catalizador, con suma preferencia mayor de 15 kg de polietileno/g de catalizador. Si el catalizador de polimerización es un catalizador de mono-Cp metaloceno, con suma preferencia (t-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetil silantitanio- η^{14} -1,3-pentadieno, la productividad global del procedimiento en este caso es con preferencia de al menos 3 kg de polietileno/g de catalizador, preferentemente mayor de 6 kg de polietileno/g de catalizador, con suma preferencia mayor de 15 kg de polietileno/g de catalizador.

Con el fin de conseguir la relación anterior de actividades medias, es preferible que la relación de la concentración de etileno (en moles%, basado en el total de líquidos en el reactor) en el segundo reactor a aquella en el primer reactor sea de 5 o menos. Con preferencia, la relación de la concentración de etileno en el segundo reactor a aquella en el primer reactor es de 3 o menos y más preferentemente de 2,5 o menos. Con suma preferencia, se satisfacen de manera conjunta tanto la relación de concentración de etileno como la relación de actividad media.

En esta modalidad HMW-LMW es preferible que la concentración real de etileno en el segundo reactor sea menor de 8 moles%, basado en el total de líquidos en el reactor. Sin embargo, con el fin de asegurar un nivel satisfactorio de productividad, también es preferible que la concentración de etileno sea mayor de 1,5 moles%, con preferencia mayor de 2 moles%. La concentración de hidrógeno en el segundo reactor es con preferencia menor de 5 moles%, más preferentemente menor de 3 moles%. La relación de hidrógeno a etileno es con preferencia de 0-0,5 mol/mol.

En la modalidad HMW-LMW de la invención, el mantenimiento de la temperatura del primer reactor entre 60 y 80° C, preferentemente en un valor menor de 75° C, puede ayudar a equilibrar las actividades entre los reactores y las respectivas capacidades de enfriamiento. También es preferible que la relación de la concentración de sólidos en el primer reactor a aquella en el segundo reactor se mantenga en un valor menor de 1,0, preferentemente 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.

En general, en la modalidad HMW-LMW de la invención, la concentración de sólidos en el reactor LMW final es de al menos 35% en peso, con suma preferencia entre 45% en peso y 60% en peso, y la concentración de sólidos en el reactor HMW está comprendida entre 20% en peso y 50% en peso, más preferentemente entre 25% en peso y 35% en peso. La concentración de sólidos es el peso de polímero con respecto al peso total de la slurry. En este caso, es preferible concentrar los sólidos transferidos desde el primer reactor al segundo reactor empleando una zona de sedimentación y/o hidrociclones. Se puede introducir una corriente de diluyente libre de comonomero aguas arriba del hidrociclón para reducir la proporción de comonomero transferido al reactor aguas abajo, incrementando así la

densidad del polímero producido en el reactor LMW.

En una versión preferida de esta modalidad HMW-LMW de la invención, una corriente o slurry que contiene el polietileno multimodal es transferida desde el segundo de los dos reactores a un tanque de vaporización instantánea que opera a una presión P y a una temperatura tal que al menos 80 moles%, más preferentemente 90 moles%, con suma preferencia 95 moles% del componente no polímero o líquido de la corriente o slurry, se extrae del primer tanque de vaporización instantánea como un vapor. En esta modalidad es preferible que la concentración en la corriente o slurry que entra en el tanque de vaporización instantánea de componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50 g/mol, C_{ligeros} (moles%) satisfaga la ecuación: $C_{\text{ligeros}} < 7 + 0,07 (40 - T_c) + 4,4 (P_c - 0,8) - 7(C_{\text{H}_2}/C_{\text{Et}})$ en donde T_c y P_c son respectivamente la temperatura (en ° C) y la presión (MPa g) en el punto en donde se condensa el vapor extraído desde el tanque de vaporización instantánea, y C_{H_2} y C_{Et} son las concentraciones molares en el tanque de vaporización instantánea de hidrógeno y etileno respectivamente. La invención ayuda a conseguir esto por el hecho de reducir al mínimo la concentración de C_{ligeros} en el segundo reactor. Ha de entenderse que por “primero” y “segundo” reactores se quiere dar a entender el orden de polimerización, independientemente de qué polímero se prepare en cada reactor.

Con preferencia, la concentración de componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50 en la corriente o slurry que entra en el tanque de vaporización instantánea se controla por el hecho de controlar la concentración en el segundo reactor. Por tanto, es preferible que la concentración en el segundo reactor de componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50 también satisfaga la ecuación $C_{\text{ligeros}} < 7 + 0,07 (40 - T_c) + 4,4 (P_c - 0,8) - 7(C_{\text{H}_2}/C_{\text{Et}})$ en 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, de hidrógeno y de etileno respectivamente en el segundo reactor y P_c y T_c se definen como antes se ha indicado. Más preferentemente, 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 tanque de vaporización instantánea.

En general es preferible que la concentración de componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50 satisfaga la ecuación $C_{\text{ligeros}} < 6,5 + 0,07 (40 - T_c) + 4,4 (P_c - 0,8) - 7(C_{\text{H}_2}/C_{\text{Et}})$ en donde C_{ligeros} , C_{H_2} y C_{Et} , P_c y T_c se definen como anteriormente y se refieren al segundo reactor o al tanque de vaporización instantánea dependiendo de la modalidad particular de la invención.

En esta modalidad de la invención (“HMW-LMW”), se asegura preferentemente que la concentración de componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50 en el segundo reactor satisface la ecuación $C_{\text{ligeros}} < 7 + 0,07 (40 - T_c) + 4,4 (P_c - 0,8) - 7(C_{\text{H}_2}/C_{\text{Et}})$ por el hecho de asegurar que la relación de la actividad media en el segundo reactor LMW a la actividad media en el primer reactor HMW sea de 0,25 a 1,5. La actividad media es normalmente mayor en el primer reactor (en donde se prepara generalmente un copolímero para obtener el producto HMW) que en el segundo reactor (en donde normalmente se prepara un homopolímero para obtener el producto LMW), y la entidad solicitante ha comprobado que, como una consecuencia, la relación de actividades medias entre los reactores ha de ser controlada dentro de estos intervalos con el fin de controlar la concentración de componentes ligeros en el segundo reactor. La actividad media en cada reactor se define como la relación de polietileno producido en el reactor (kgPE/h)/[concentración de etileno en el reactor (mol%) x tiempo de residencia en el reactor (horas) x velocidad de alimentación del catalizador al interior del reactor (g/h)]. Si no se añade catalizador adicional al segundo reactor, cuando se calcula la relación de actividades medias, se considera que la velocidad de flujo del catalizador en los dos reactores es la misma. Si se añade catalizador adicional al segundo reactor, se considera que la velocidad de flujo al interior del segundo reactor es la suma de la velocidad de flujo de catalizador desde el primer reactor más la velocidad de flujo del catalizador nuevo adicional añadido directamente al segundo reactor. Alternativamente, la actividad en cada reactor puede ser calculada en base a los residuos de catalizador en el polímero producido en cada reactor, como es bien conocido, y calcularse la relación de actividad a partir de esto.

El tiempo de residencia se define como la masa del polímero en el reactor (kg)/velocidad de salida del polímero del reactor (kg/h). En un caso en donde se recicla polímero de nuevo al interior del reactor, por ejemplo cuando se utiliza 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).

Por el hecho de mantener la relación preferida de actividad media y la relación preferida de concentración de etileno entre los dos reactores en la modalidad HMW-LMW, es posible conseguir altos rendimientos globales en espacio-tiempo (definidos como la producción de polímero en kg/h por unidad de volumen del reactor) y altas actividades, al tiempo que se observa todavía los requisitos de C_{ligeros} de la invención en el tanque de vaporización instantánea. El rendimiento medio en espacio-tiempo en todos los reactores combinados puede mantenerse en un valor mayor de 100 kg/m³/h, más preferentemente mayor de 150 kg/m³/h y con suma preferencia mayor de 200 kg/m³/h.

Alternativamente, el polímero LMW se prepara en suspensión en el primer reactor y el polímero HMW se prepara en suspensión en el segundo reactor en presencia del polímero LMW. Los siguientes requisitos se aplican únicamente a esta modalidad.

En esta modalidad, es preferible que la relación de longitud a diámetro del primer reactor HMW, L/D(1), sea mayor que aquella del segundo reactor LMW, L/D(2).

Esta modalidad de la presente invención es particularmente aplicable cuando el catalizador de polimerización es un catalizador Ziegler-Natta, especialmente si la productividad global del procedimiento es de al menos 10 kg de polietileno/g de catalizador, con preferencia mayor de 15 kg de polietileno/g de catalizador, con suma preferencia mayor de 20 kg de polietileno/g de catalizador. Si el catalizador de polimerización es un catalizador de bis-Cp metaloceno, con suma preferencia un compuesto de bis-tetrahidroindenilo (THI), la relación de actividad media en el segundo reactor HMW a la actividad media en el primer reactor LMW está comprendida preferentemente entre 1,5 y 0,25, y la productividad global del procedimiento en este caso es con preferencia de al menos 3 kg de polietileno/g de catalizador, preferentemente mayor de 6 kg de polietileno/g de catalizador, con suma preferencia mayor de 15 kg de polietileno/g de catalizador. Si el catalizador de polimerización es un catalizador de mono-Cp metaloceno, con suma preferencia (t-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetil silantitanio- η^{14} -1,3-pentadieno, la relación de actividad media en el segundo reactor HMW a la actividad media en el primer reactor LMW está comprendida preferentemente entre 1,5 y 0,25, y la productividad global del procedimiento en este caso es con preferencia de al menos 3 kg de polietileno/g de catalizador, preferentemente mayor de 6 kg de polietileno/g de catalizador, con suma preferencia mayor de 15 kg de polietileno/g de catalizador.

Con el fin de conseguir la relación anterior de actividad media, es preferible que la relación de concentración de etileno (en moles%) en el segundo reactor a aquella en el primer reactor sea de 5 o menos. Con suma preferencia, se satisfacen de forma conjunta ambos requisitos de relación de concentración de etileno y relación de actividad media. Con preferencia, la relación de concentración de etileno en el segundo reactor a aquella en el primer reactor es de 3 o menos y más preferentemente de 2 o menos.

En esta modalidad LMW-HMW es preferible que la concentración real de etileno en el segundo reactor sea menor de 8 moles%, basado en el total de líquidos en el reactor. Sin embargo, con el fin de asegurar un nivel satisfactorio de productividad, también es preferible que sea mayor de 2 moles%. La concentración de etileno está comprendida preferentemente entre 2 y 5 moles%. La concentración de hidrógeno en el segundo reactor es con preferencia menor de 5 moles%, más preferentemente menor de 3 moles%.

Es preferible equilibrar las actividades entre los reactores y las respectivas capacidades de enfriamiento, manteniendo la temperatura del primer reactor entre 70 y 110° C, con preferencia entre 80 y 100° C. También es preferible que la relación de concentración de sólidos en el primer reactor a aquella en el segundo reactor se mantenga en un valor comprendido entre 0,8 y 1,2, preferentemente entre 0,9 y 1,0, ya que esto ayuda también a mantener el equilibrio de actividad media entre los dos reactores dentro del intervalo deseado.

Generalmente, en la modalidad LMW-HMW de la invención, la concentración de sólidos en cada reactor es de al menos 35% en peso, con suma preferencia de 45% en peso a 55% en peso. La concentración de sólidos es el peso de polímero con respecto al peso total de la slurry. En este caso, es preferible concentrar los sólidos transferidos desde el primer reactor al segundo reactor empleando una zona de sedimentación y/o hidrociclones. Se puede introducir una corriente de diluyente libre de hidrógeno aguas arriba del hidrociclón para reducir la proporción de hidrógeno transferido al reactor aguas abajo. Es muy preferible vaporizar de forma instantánea o fraccionar el diluyente transferido al hidrociclón del segundo reactor (HMW) con el fin de reducir al mínimo el hidrógeno transferido al reactor aguas abajo.

En una versión preferida de esta modalidad de la invención ("LMW-HMW"), una corriente o slurry que contiene el polietileno multimodal es transferida desde el segundo de los dos reactores a un tanque de vaporización instantánea que opera a una presión P y a una temperatura tal que al menos 80 moles%, más preferentemente 90 moles%, con suma preferencia 95 moles% del componente no polímero o líquido de la corriente o slurry, se extrae del primer tanque de vaporización instantánea como un vapor. En esta modalidad es preferible que la concentración en la corriente o slurry que entra en el tanque de vaporización instantánea de componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50 g/mol, C_{ligeros} (moles%) satisfaga la ecuación: $C_{\text{ligeros}} < 7 + 0,07 (40 - T_c) + 4,4 (P_c - 0,8) - 7(C_{\text{H}_2}/C_{\text{Et}})$ en donde T_c y P_c son respectivamente la temperatura (en ° C) y la presión (MPa g) en el punto en donde se condensa el vapor extraído desde el tanque de vaporización instantánea, y C_{H_2} y C_{Et} son las concentraciones molares en el tanque de vaporización instantánea de hidrógeno y etileno respectivamente, por el hecho de asegurar que la relación de actividad media en el segundo reactor HMW a la actividad media en el primer reactor LMW sea de 1,5 a 0,25. La actividad media en cada reactor es como se ha definido anteriormente.

Para ambas modalidades anteriores de la invención (HMW-LMW y LMW-HMW), se pueden añadir aditivos para mejorar la actividad media, preferentemente al reactor LMW. Igualmente, se pueden añadir supresores de subproductos, preferentemente al reactor LMW. Además o alternativamente, también se puede añadir catalizador adicional al segundo reactor con el fin de controlar el equilibrio de la actividad media. Cuando se pone en práctica la configuración HMW-LMW es preferible evitar el uso de un realzador de la actividad en el reactor HMW y en la configuración LMW-HMW se puede evitar en general, pero se puede emplear para reducir al mínimo la concentración de monómeros requeridos en el reactor HMW. Esto reduce las necesidades de energía de

desgasificación aguas abajo.

En todas las modalidades de la invención, una ventaja de la misma es que la optimización del equilibrio de la actividad media en los reactores, los rendimientos en espacio-tiempo y las necesidades de enfriamiento, mientras al mismo tiempo se reduce al mínimo la concentración C_{ligeros} en el tanque de vaporización instantánea con el fin de evitar la necesidad de recomprimir, conduce a una eficiencia mejorada. Esta invención puede permitir la consecución de eficiencias de monómeros menores de 1,015, en general menores de 1,01 y preferentemente menores de 1,006 cuando se utiliza un rendimiento en espacio-tiempo de al menos 100 kg/m³/h, más preferentemente al menos 150 kg/m³/h, con suma preferencia al menos 200 kg/m³/h en cada reactor. Por la expresión "eficiencia de los monómeros" se quiere dar a entender la relación en peso de etileno + comonomero consumidos con respecto al polímero producido.

En el caso en donde el catalizador usado para la reacción de polimerización es un catalizador Ziegler-Natta, es preferible utilizar un solo realizador de la actividad y supresor de subproductos en el reactor LMW. Un ejemplo es un hidrocarburo halogenado y más particularmente un clorometano de fórmula $\text{CH}_x\text{Cl}_{4-x}$ en donde x es un entero de 1 a 3. El clorometano más preferido es cloroformo, CHCl_3 . La cantidad de hidrocarburo halogenado añadido está basada en la cantidad de catalizador Ziegler-Natta y preferentemente es tal que la relación molar del hidrocarburo halogenado añadido al reactor con respecto al titanio añadido al reactor es mayor de 0,1, preferentemente entre 0,2 y 1. El uso de un hidrocarburo halogenado resulta particularmente deseable cuando se emplea en combinación con sistemas catalíticos en donde realza la actividad y suprime la formación de etano, tales como catalizadores Ziegler-Natta. También es útil en un reactor que produce polímero de bajo peso molecular puesto que presenta el efecto combinado de realzar la actividad y suprimir la formación de etano. La formación de etano se suma a la concentración de reactivos ligeros en el reactor, haciendo con ello más difícil mantener la concentración de C_{ligeros} en la alimentación al tanque de vaporización instantánea por debajo del nivel requerido por la invención. La formación de etano puede ser particularmente importante cuando se preparan polímeros de bajo peso molecular, en particular si está presente hidrógeno. Cuando se prepara un polímero de bajo peso molecular en el segundo reactor también es particularmente deseable reforzar la actividad del catalizador puesto que la edad del catalizador y la alta concentración de hidrógeno contribuyen ambas a una reducción de la actividad de polimerización. Por tanto, los hidrocarburos halogenados, tal como cloroformo, pueden proporcionar un doble beneficio, reforzando la actividad y también reduciendo al mínimo la concentración de C_{ligeros} en el segundo reactor.

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 comprenden habitualmente una o más alfa-olefinas en una cantidad variable que puede llegar al 12% en peso, preferentemente de 0,5 a 6% en peso, por ejemplo aproximadamente 1% en peso.

Los monómeros de alfa-mono-olefinas empleados generalmente en tales reacciones consisten en una o más 1-olefinas que tienen hasta 8 átomos de carbono por molécula y ninguna ramificación más cercana al doble enlace que la posición 4. 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. Para la copolimerización de etileno se prefieren particularmente, como comonomeros, buteno-1, penteno-1 y hexeno-1.

En una modalidad de la invención, el copolímero es una resina de polietileno que tiene una densidad mayor 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 menor de 1 g/10 min, y comprendiendo la segunda fracción de polietileno un polietileno de alta densidad que tiene una densidad de al menos 960 kg/m³, con preferencia al menos 965 kg/m³ y un MI₂ mayor de 100 g/10 min, y la resina de polietileno.

Disolventes habituales para las suspensiones en cada reactor incluyen hidrocarburos que tienen de 2 a 12, con preferencia 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 en general inerte con respecto al catalizador, cocatalizador y polímero producido (tales como hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos líquidos), a una temperatura tal que al menos el 50% (preferentemente al menos el 70%) del polímero formado es insoluble en el mismo. El isobutano se prefiere particularmente como diluyente.

Las condiciones operativas pueden también ser tales que los monómeros actúan como el diluyente como ocurre en el caso de los así llamados procedimientos de polimerización en masa. Se ha comprobado que los límites de la concentración de slurry en porcentaje en volumen pueden ser aplicados independientemente del peso molecular del diluyente y de si el diluyente es inerte o reactivo, líquido o supercrítico. El monómero de propileno es particularmente preferido como diluyente para la polimerización de propileno.

En la técnica se conocen métodos de regulación del peso molecular. Cuando se emplean catalizadores Ziegler-Natta, de metallocenos y del tipo de metales de transición tardíos tridentados, preferentemente se utiliza hidrógeno, dando lugar a una presión de hidrógeno más elevada a un peso molecular medio más bajo. Cuando se emplean catalizadores de tipo cromo, preferentemente se emplea la temperatura de polimerización para regular el peso molecular.

En plantas comerciales, el polímero en partículas se separa del diluyente de un modo tal que el diluyente no quede expuesto a contaminación, con el fin de permitir el reciclaje del diluyente a la zona de polimerización con una purificación mínima o acaso ninguna. La separación del polímero en partículas, producido por el procedimiento de la presente invención, del diluyente se puede efectuar normalmente por cualquier método conocido en la técnica, por ejemplo, puede implicar (i) el uso de zonas de sedimentación verticales discontinuas de manera que el flujo de slurry de un lado a otro de la abertura de la misma proporcione una zona en donde las partículas de polímero pueden sedimentar en cierto grado del diluyente, o bien (ii) una extracción continua de producto por medio de una sola o múltiples puertas de extracción, cuya posición puede encontrarse en cualquier lugar en el reactor de tipo bucle pero que preferentemente se encuentran en posición adyacente al extremo aguas abajo de una sección horizontal del bucle. La operación de reactores de diámetro grande con altas concentraciones de sólidos en la slurry produce al mínimo la cantidad del diluyente principal extraído del bucle de polimerización. El uso de dispositivos de concentración sobre la slurry de polímero extraído, preferentemente hidrociclones (solos o en el caso de múltiples hidrociclones en paralelo o en serie), realza además la recuperación de diluyente de un modo eficiente en cuanto a energía puesto que se evita una importante reducción de la presión y vaporización del diluyente recuperado. El incremento de la concentración de componentes fácilmente condensables, por ejemplo a través de la adición de diluyente nuevo o reciclado, aguas arriba del hidrociclón, constituye otro medio para realzar el marco operativo del reactor final y reducir la concentración de monómero despresurizado al tanque de vaporización a presión media.

Cuando el reactor final del sistema de múltiples reactores es un reactor de tipo bucle, la slurry de polímero extraída, y preferentemente concentrada, se despresuriza y opcionalmente se calienta, antes de la introducción en un recipiente de vaporización instantánea principal. La corriente se calienta preferentemente después de la despresurización. Como una consecuencia de la invención, el diluyente y cualesquiera vapores de monómero recuperados en el recipiente de vaporización instantánea principal se pueden condensar sin recompresión. Los mismos son generalmente reciclados al procedimiento de polimerización. Habitualmente, la presión en el recipiente de vaporización instantánea principal es de 0,5-2,5 MPa g, con preferencia de 0,5-1,5 MPa g. Los sólidos recuperados del recipiente de vaporización instantánea se pasan normalmente a un recipiente de vaporización instantánea secundario para separar volátiles residuales.

Los catalizadores Ziegler, de metalloceno y de cromo son los más preferidos para utilizarse en la presente invención.

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

Los catalizadores de tipo metalloceno pueden ser metallocenos activados bien por un alumoxano o bien por un agente ionizante como se describe, por ejemplo, en EP 500944A (Mitsui Toatsu Chemicals).

Es preferible que el catalizador a base de cromo comprenda un catalizador de óxido de cromo soportado que tiene un soporte conteniendo titania, por ejemplo un soporte a base de material compuesto de sílice y titania. Un catalizador a base de cromo particularmente preferido puede comprender de 0,5 a 5% en peso de cromo, preferentemente 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, con preferencia alrededor de 2 a 3% en peso de titanio, más preferentemente alrededor de 2,3% en peso de titanio basado en el peso del catalizador que contiene cromo. El catalizador a base de cromo puede tener un área superficial específica de 200 a 700 m²/g, con preferencia de 400 a 550 m²/g y una porosidad en volumen mayor de 2 cc/g, con preferencia de 2 a 3 cc/g. Los catalizadores a base de cromo se pueden emplear en combinación con activadores tales como compuestos organometálicos de aluminio o de boro. Se prefieren los compuestos de organoboro tales como trietilboros en donde las cadenas alquilo comprenden hasta 20 átomos de carbono. En particular se prefiere el trietilboros.

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

de 10 a 30% en peso de metal de transición, con preferencia de 15 a 20% en peso,
de 20 a 60% en peso de halógeno, con preferencia de 30 a 50% en peso,
de 0,5 a 20% en peso de magnesio, normalmente de 1 a 10% en peso,
de 0,1 a 10% en peso de aluminio, en general de 0,5 a 5% en peso,

consistiendo generalmente el resto en elementos que surgen de los productos utilizados para su preparación, tales como carbono, hidrógeno y oxígeno. El metal de transición y el halógeno son con preferencia titanio y cloro. Los catalizadores sumamente preferidos tienen la siguiente composición:

- 5 metal de transición de 8 a 20% en peso,
 contenido en magnesio de 3 a 15% en peso,
 contenido en cloro de 40 a 70% en peso,
 contenido en aluminio menos de 5% en peso,
 contenido orgánico residual menor de 40% en peso.

- 10 Las polimerizaciones, en particular aquellas catalizadas con catalizadores Ziegler, se llevan a cabo habitualmente en presencia de un cocatalizador. Es posible utilizar cualquier cocatalizador conocido en la técnica, especialmente compuestos que comprenden al menos un enlace químico aluminio-carbono, tales como compuestos de organoaluminio opcionalmente halogenados, los cuales pueden comprender oxígeno o un elemento del grupo I de la tabla periódica, y aluminóxanos. Ejemplos particulares serían los compuestos de organoaluminio, trialkilaluminios tales como dietilaluminio, dialquenilaluminios tal como diisopropenilaluminio, mono- y dialcóxidos de aluminio tal como etóxido de dietilaluminio, alkilaluminios mono- y dihalogenados tal como cloruro de dietilaluminio, mono- y dihidruros de alkilaluminio tal como hidruro de dibutilaluminio y compuestos de organoaluminio que comprenden litio tal como $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Resultan bien adecuados los compuestos de organoaluminio, especialmente aquellos que no están halogenados. El trietilaluminio y el triisobutilaluminio resultan especialmente ventajosos.

- 20 Si el catalizador empleado es un catalizador de metalloceno, preferentemente comprende un compuesto de bis-tetrahidroindenilo (THI). Con preferencia, el sistema catalítico comprende (a) un componente de catalizador de metalloceno que comprende un compuesto de bis-tetrahidroindenilo de fórmula general $(\text{IndH}_4)_2\text{R}^m\text{MQ}_2$ en donde cada IndH_4 es igual o diferente y es tetrahidroindenilo o tetrahidroindenilo sustituido, R^m es un puente que comprende un radical alkileno $\text{C}_1\text{-C}_4$, un dialquilgermanio o silicio o siloxano, o un radical alkilfosfina o amina, cuyo puente está sustituido o insustituido, M es un metal del Grupo IV o vanadio y cada Q es hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o halógeno; y (b) un cocatalizador que activa al componente catalítico. Cada compuesto de bis-tetrahidroindenilo puede estar sustituido del mismo modo o diferente uno respecto de otro en una o más posiciones en el anillo ciclopentadienilo, en el anillo ciclohexenilo y en el puente etileno. Cada grupo sustituyente puede elegirse de manera independiente entre aquellos de fórmula XR_v en donde X se elige del grupo IVB, oxígeno y nitrógeno y cada R es el mismo o diferente y se elige entre hidrógeno o hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono y $v + 1$ es la valencia de X. Con preferencia X es C. Si el anillo ciclopentadienilo está sustituido, los grupos sustituyentes no deben ser tan voluminosos que afecten a la coordinación del monómero olefínico al metal M. Los sustituyentes en el anillo ciclopentadienilo tienen preferentemente R como hidrógeno o CH_3 . Más preferentemente, al menos uno y muy preferentemente ambos anillos ciclopentadienilo están insustituidos. En una modalidad particularmente preferida, ambos indenilos están insustituidos. R^m es con preferencia un puente etileno que está sustituido o insustituido. El metal M es preferentemente zirconio, hafnio o titanio, con suma preferencia zirconio. Cada Q es el mismo o diferente y puede ser un radical hidrocarbilo o hidrocarboxi que tiene 1-20 átomos de carbono o un halógeno. Hidrocarbilos adecuados incluyen arilo, alkilo, alqueno, alkilarilo o arilalkilo. Cada Q es preferentemente halógeno. El dicloruro de etileno bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zirconio es un compuesto de bis-tetrahidroindenilo particularmente preferido.

- 40 Los catalizadores de cromo soportados sobre sílice son sometidos habitualmente a una etapa de activación inicial en aire a una temperatura de activación elevada. La temperatura de activación está comprendida preferentemente entre 500 y 850° C, más preferentemente entre 600 y 750° C.

- 45 En el procedimiento de la invención, el primer reactor de la serie se suministra con catalizador y cocatalizador además del diluyente y monómero, y cada reactor posterior se suministra con una al menos, monómero, en particular etileno y con la slurry que sale 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 suministrar un segundo reactor y/o, si resulta adecuado, al menos uno de los siguientes reactores con catalizador y/o cocatalizador nuevos. Sin embargo, es preferible introducir el catalizador y el cocatalizador exclusivamente en un primer reactor.

50

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un polietileno multimodal en al menos dos reactores de tipo bucle conectados en serie, en donde, en un primer reactor, se prepara en suspensión 20-80% en peso de un polímero de alto peso molecular (HMW) y, en un segundo reactor, se prepara en suspensión 20-80% en peso de un polímero de bajo peso molecular (LMW), preparándose uno de los polímeros en presencia del otro en cualquier orden, en donde la relación de la actividad media en el reactor LMW a la actividad media en el reactor HMW es de 0,25 a 1,5, en donde la actividad media en cada reactor se define como la cantidad de polietileno producido en el reactor (kgPE/h)/[concentración de etileno en el reactor (moles%) x tiempo de residencia en el reactor (horas) x velocidad de alimentación de catalizador al reactor al reactor (g/h)], definiéndose el tiempo de residencia como la masa del polímero en el reactor (kg)/la tasa de producción de polímero (kg/h), y los volúmenes de los dos reactores difieren en menos de 10%.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la relación de longitud a diámetro del primer reactor HMW, L/D(1), es mayor que aquella del segundo reactor LMW, L/D(2).
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la relación de longitud a diámetro del primer reactor HMW, L/D(1), difiere en menos de 10% de la relación de longitud a diámetro del segundo reactor LMW, L/D(2).
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en el primer reactor se prepara en suspensión un polímero de alto peso molecular (HMW) y en el segundo reactor se prepara en suspensión un polímero de bajo peso molecular (LMW) en presencia del primer polímero.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el catalizador empleado es un catalizador Ziegler-Natta, la relación en peso de polímero LMW a polímero HMW es de 40:60 a 60:40, y el rendimiento en espacio-tiempo (definido como la producción de polímero en kg/h por m³ del reactor) es de al menos 150 kg/m³/h, con preferencia de al menos 200 kg/m³/h y con suma preferencia de al menos 250 kg/m³/h.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero de alto peso molecular (HMW) se prepara en el primer reactor y el polímero de bajo peso molecular (LMW) se prepara posteriormente en suspensión en el segundo reactor en presencia del polímero HMW, en donde la relación de la concentración de etileno (en moles%) en el segundo reactor a aquella en el primer reactor es de 5 o menos.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero de alto peso molecular (HMW) se prepara en el primer reactor y el polímero de bajo peso molecular (LMW) se prepara posteriormente en suspensión en el segundo reactor en presencia del polímero HMW, en donde la concentración de etileno en el segundo reactor es menor de 8 moles%, basado en el total de líquido en el reactor.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero de alto peso molecular (HMW) se prepara en el primer reactor y el polímero de bajo peso molecular (LMW) se prepara posteriormente en suspensión en el segundo reactor en presencia del polímero HMW, en donde la temperatura del primer reactor se mantiene entre 60 y 80° C.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero de alto peso molecular (HMW) se prepara en el primer reactor y el polímero de bajo peso molecular (LMW) se prepara posteriormente en suspensión en el segundo reactor en presencia del polímero HMW, en donde la relación de la concentración de sólidos en el primer reactor a aquella en el segundo reactor se mantiene en menos de 1,0, en donde la concentración de sólidos es el peso de polímero con respecto al peso total de la slurry.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde una slurry que contiene el polietileno multimodal se transfiere desde el segundo de los reactores a un tanque de vaporización instantánea que opera a una presión P y a una temperatura tales que al menos 50 moles%, preferentemente al menos 80 moles%, más preferentemente 90 moles%, con suma preferencia 95 moles% del componente líquido de la slurry se extrae del tanque de vaporización instantánea como un vapor.
11. Procedimiento según la reivindicación 12, en donde la concentración en el segundo reactor de componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50 satisface la ecuación $C_{\text{ligeros}} < 7 + 0,07 (40 - T_c) + 4,4 (P_c - 0,8) - 7(C_{\text{H}_2}/C_{\text{Et}})$, en donde C_{ligeros} , C_{H_2} y C_{Et} en este caso son las concentraciones molares de componentes que tienen un peso molecular por debajo de 50, de hidrógeno y de 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 el punto en donde se condensa el vapor extraído del tanque de vaporización instantánea.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los reactores están llenos de

líquido.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polietileno multimodal se produce empleando un catalizador de tipo Ziegler, un catalizador de cromo o un catalizador de metalloceno.