

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 346**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 2/02 (2006.01)

B01J 19/18 (2006.01)

B01J 8/10 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2011 E 11740632 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2012 EP 2454291**

54 Título: **Procedimiento de preparación de poliolefinas**

30 Prioridad:

30.07.2010 EP 10171362

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

27.03.2013

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(100.0%)**

**Zone Industrielle C
7181 Seneffe (Feluy), BE**

72 Inventor/es:

**SIRAUX, DANIEL;
DEWACHTER, DAAN y
FOUARGE, LOUIS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 399 346 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de poliolefinas

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere a procedimientos de preparación de poliolefinas y al uso de agentes anti-ensuciamiento en las mismas.

Antecedentes de la invención

10 Las poliolefinas, tales como polietileno (PE), se sintetizan por medio de la polimerización de monómeros, tales como etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$). Debido a que resulta barato, seguro y estable con respecto a la mayoría de los entornos y debido a la facilidad de procesado, las poliolefinas son útiles en muchas aplicaciones. El polietileno se puede clasificar en varios tipos, tales como, pero sin limitarse a, LDPE (Polietileno de Baja Densidad), LLDPE (Polietileno Lineal de Baja Densidad) y HDPE (Polietileno de Alta Densidad) así como también de Peso Molecular Elevado (HMW), de Peso Molecular Medio (MMW) y de Peso Molecular Bajo (LMW). Cada tipo de polietileno presenta características y propiedades diferentes.

15 Con frecuencia, las polimerizaciones de olefinas (tales como etileno) se llevan a cabo en un reactor de bucle usando un monómero (tal como etileno), un diluyente y un catalizador, de manera opcional un agente de activación, de manera opcional uno o más co-monómero(s) y de manera opcional hidrógeno.

20 Normalmente, la polimerización en el reactor de bucle se lleva a cabo bajo condiciones de suspensión, estando normalmente el polímero producido en forma de partículas sólidas suspendidas en el diluyente. La suspensión se hace circular de manera continua en el reactor con una bomba para mantener una suspensión eficaz de partículas sólidas poliméricas en el diluyente líquido. La suspensión polimérica es extraída del reactor de bucle por medio de las patas de sedimentación, que operan sobre un principio discontinuo para recuperar la suspensión. Se usa la sedimentación en las patas para aumentar la concentración de sólidos de la suspensión que finalmente se recogen como suspensión de producto. Además, la suspensión de producto es extraída a través de las tuberías de vaporización instantánea calientes hasta un tanque de vaporización instantánea, en el cual la mayoría del diluyente y los monómeros que no han reaccionado son retirados por vaporización instantánea y son reciclados.

25 De manera opcional, la suspensión de producto puede ser alimentada a un segundo reactor de bucle conectado en serie con el primer reactor de bucle, en el que se puede producir la segunda fracción polimérica. Típicamente, cuando se emplean dos reactores en serie de esta forma, el producto polimérico resultante es un producto polimérico bimodal, que comprende una primera fracción polimérica producida en el primer reactor y una segunda fracción polimérica producida en el segundo reactor, y presenta una distribución bimodal de peso molecular.

30 Después de que se ha recogido el producto polimérico del reactor y de que se han eliminado los residuos de hidrocarburo, se seca el producto polimérico, se pueden añadir los aditivos y finalmente se puede mezclar el polímero y someter a formación de microgránulos.

35 Durante la etapa de mezcla, el producto polimérico y los aditivos adicionales se mezclan de forma íntima con el fin de obtener un compuesto tan homogéneo como sea posible. Preferentemente, la mezcla se lleva a cabo en un dispositivo de extrusión en el que los ingredientes se mezclan juntos, y el producto polimérico y de manera opcional algunos de los aditivos se funden de manera que tenga lugar una mezcla íntima. Posteriormente, se somete a extrusión la masa fundida para dar lugar a un bastoncillo, se enfría y se somete a granulado, por ejemplo para formar pellas. De esta forma, se puede usar posteriormente el compuesto resultante para la fabricación de diferentes objetos.

40 Se ha descubierto, a escala industrial, que mientras que las partículas poliméricas son insolubles o sustancialmente insolubles en el diluyente, el producto polimérico presenta cierta tendencia a depositarse sobre las paredes del reactor de polimerización. Este denominado "ensuciamiento" puede conducir a una disminución de la eficacia de intercambio de calor entre el volumen del reactor y el refrigerante que se encuentra alrededor del reactor. Esto conduce en algunos casos a pérdida de control del reactor debido a sobre-calentamiento, o a fallos en el equipamiento de procesado del polímero en el reactor o aguas abajo, debido a la formación de conglomerados (cuerdas o trozos).

45 Este "ensuciamiento" viene provocado en parte por los finos y también por la acumulación de carga electrostática en las paredes del reactor. Se han llevado a cabo intentos para evitar el ensuciamiento durante la polimerización en suspensión mediante la adición de un agente anti-ensuciamiento al medio de polimerización. Típicamente, el agente anti-ensuciamiento actúa, por ejemplo, haciendo el medio más conductor, evitando de este modo en cierto modo la formación de carga electrostática, que es una causa de la acumulación de polímero sobre la pared del reactor.

50 No obstante, todavía pueden surgir complicaciones durante la producción de poliolefinas tales como el bloqueo parcial o incluso completo del reactor de bucle. Estos problemas pueden ser incluso más pronunciados con poliolefinas particulares, tales como polietilenos. El bloqueo puede requerir la interrupción del procedimiento de

producción para desatascar y limpiar y reactor; únicamente entonces, se puede reanudar la producción.

Sigue siendo necesario en la técnica un procedimiento mejorado para la producción de poliolefinas, en particular para polietileno y más particularmente para polietileno de alto peso molecular y elevada densidad, y especialmente para reducir los costes de producción, el control de las condiciones del procedimiento y/o generar productos finales poliméricos óptimos.

Sumario de la invención

De manera sorprendente, los presentes inventores han descubierto un modo para mejorar los procedimientos de preparación de poliolefinas y solucionar al menos uno de los problemas anteriores y otros de la técnica anterior. Por consiguiente, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una poliolefina en un reactor de bucle, comprendiendo dicho reactor de bucle tuberías interconectadas que definen un conducto de reactor, y en el que dicho reactor de bucle además comprende una o más tuberías de derivación, en el que dicha poliolefina se prepara en presencia de un agente anti-ensuciamiento, caracterizado porque al menos parte del agente anti-ensuciamiento es introducido en el interior del reactor por medio de alimentación en el interior de una o más de dichas tuberías de derivación.

Preferentemente, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una poliolefina en un reactor de bucle, comprendiendo dicho reactor de bucle tuberías interconectadas que definen un conducto de reactor, y en el que dicho reactor de bucle comprende además una o más tuberías de derivación que conectan dos puntos del mismo bucle, en el que dicha poliolefina se prepara en presencia de un agente anti-ensuciamiento, caracterizado porque la composición que comprende el agente anti-ensuciamiento y el diluyente es introducida en el interior del reactor por medio de alimentación de una o más de dichas tuberías de derivación, por medio de una tubería de alimentación de diluyente conectada a dicha una o más tuberías de derivación, y en el que dicha composición comprende menos de 10% en peso de monómero, más preferentemente menos de 5% en peso, del modo más preferido menos de 1% en peso de monómero.

Preferentemente, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una poliolefina en un reactor de bucle, comprendiendo dicho reactor de bucle tuberías interconectadas que definen un conducto principal de reactor, y en el que dicho reactor de bucle comprende además sobre dichas tuberías interconectadas, una o más tuberías de derivación que conectan dos puntos del mismo bucle por medio de un conducto alternativo que presenta un tiempo de tránsito diferente del correspondiente al conducto principal, en el que dicha poliolefina se prepara en presencia de un agente anti-ensuciamiento, caracterizado porque la composición que comprende el agente anti-ensuciamiento y el diluyente es introducida en el interior del reactor por medio de alimentación en el interior de una o más de dichas tuberías de derivación, por medio de una tubería de alimentación de diluyente directamente conectada a dicha una o más tuberías de derivación, y en el que dicha composición comprende menos de 10% en peso de monómero, preferentemente menos de 5% en peso, del modo más preferido menos de 1% en peso de monómero.

En otra realización, la presente invención se refiere al uso de un agente anti-ensuciamiento para evitar o reducir el ensuciamiento de un reactor de bucle que comprende una o más tuberías de derivación, por medio de la introducción del agente anti-ensuciamiento en una o más de las dichas tuberías de derivación. Preferentemente, la invención se refiere al uso de una composición que comprende un agente anti-ensuciamiento y un diluyente para evitar o reducir el ensuciamiento de un reactor de bucle, que comprende una o más tuberías de derivación que conectan dos puntos del mismo bucle, mediante la introducción de la composición en el interior de una o más de dichas tuberías de derivación, por medio de una tubería de alimentación de diluyente directamente conectada a dicha una o más tuberías de derivación, y en el que dicha composición comprende menos de 10% en peso de monómero, más preferentemente menos de 5% en peso, del modo más preferido menos de 1% en peso de monómero.

De manera sorprendente, los presentes inventores han descubierto que la invención conduce a un menor bloqueo, menores costes de producción, mejor control de las condiciones de procedimiento y/o productos finales poliméricos más óptimos. En particular, los inventores han descubierto que la introducción del agente anti-ensuciamiento de acuerdo con la invención (de la forma, es decir, el modo y/o la ubicación) conduce a menores bloqueos del reactor y otras ventajas.

A continuación, se describirá más la presente invención. En los siguientes capítulos, se definen con más detalle diferentes aspectos de la invención. Cada aspecto definido de este modo puede combinarse con cualquier otro aspecto o aspectos, a menos que se indique claramente lo contrario. En particular, se puede combinar cualquier característica indicada como preferida o ventajosa con cualquier otra característica o características indicadas como preferidas o ventajosas. La descripción únicamente se aporta a modo de ejemplo y no limita la invención.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 ilustra esquemáticamente un reactor de bucle provisto de una derivación que se puede usar en un procedimiento de preparación de una poliolefina en un reactor de bucle, de acuerdo con una realización de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

Antes de describir el presente procedimiento y los productos de la invención, debe entenderse que la presente invención no se encuentra limitada a los procedimientos particulares, componentes, productos o combinaciones descritos, tal como que los procedimientos, componentes, productos y combinaciones, por supuesto, pueden variar.

5 También debe entenderse que no se pretende que la terminología usada en el presente documento sea limitante, ya que el alcance de la presente invención únicamente estará limitado por las reivindicaciones adjuntas.

Según se usa en el presente documento, las formas singular "un", "una", "el" y "ella" incluyen tanto singular como plural, a menos que el contexto dicte claramente lo contrario.

10 Los términos "comprender", "comprende" y la expresión "formado por" según se usa en el presente documento son sinónimos de "incluir", "incluye" o "contener", "contiene", y son inclusivos o de extremo abierto y no excluyen miembros, elementos o etapas de procedimiento adicionales y no citadas. Se apreciará que los términos "comprender", "comprende" y la expresión "formado por" según se usan en el presente documento comprenden los términos y expresiones "consistir en", "consiste" y "consiste en".

15 La cita de los intervalos numéricos por medio de puntos finales incluye todos los números y fracciones subsumidas dentro de los respectivos intervalos, así como también los citados puntos finales.

20 El término "aproximadamente" según se usa en el presente documento cuando se refiere a valores medibles tal como un parámetro, una cantidad, una duración de tiempo, y similar, significa que engloba las variaciones de +/- 10% o menos, preferentemente +/- 5% o menos, más preferentemente +/- 1% o menos, incluso más preferentemente +/- 0,1% o menos de y a partir del valor especificado, en la medida en que dichas variaciones son apropiadas para llevar a cabo la invención divulgada. Debe entenderse que también se divulga, de manera específica y preferida el propio valor al cual hace referencia el modificador "aproximadamente".

Todos los documentos citados en la presente memoria descriptiva se incorporan por referencia en su totalidad.

25 A menos que se defina lo contrario, todos los términos usados en la divulgación de la invención, incluyendo los términos científicos y técnicos, tienen el significado que se entiende comúnmente por parte del experto en la técnica a la cual pertenece la presente invención. Por medio de una orientación adicional, las definiciones de los términos se incluyen para apreciar mejor las consideraciones de la presente invención.

30 En los siguientes capítulos, se definen diferentes aspectos de la invención con más detalle. Cada aspecto definido de este modo se puede combinar con otro aspecto o aspectos, a menos que se indique claramente lo contrario. En particular, se puede combinar cualquier característica indicada como preferida o ventajosa con cualquier otra característica o características indicadas como preferidas o ventajosas.

35 La referencia a lo largo de toda la presente memoria descriptiva a "una realización" significa que se incluye una característica o estructura particular descrita en conexión con la realización, en al menos una realización de la presente invención. De este modo, la aparición de la frase "en una realización" en varios momentos a lo largo de toda la presente memoria descriptiva no necesariamente hace referencia en todos los casos a la misma realización, aunque podría ser. Además, se pueden combinar las características o estructuras particulares de cualquier manera, como resultaría evidente para el experto en la técnica de la presente divulgación, en una o más realizaciones. Además, mientras algunas realizaciones descritas en el presente documento incluyen algunas características, pero no otras, incluidas en otras realizaciones, se entiende que las combinaciones de las características de realizaciones diferentes se encuentran dentro del alcance de la invención, y forman diferentes realizaciones, como entenderían los expertos en la técnica. Por ejemplo, en las siguientes reivindicaciones, se puede usar cualquiera de las realizaciones reivindicadas o cualquier combinación.

40 El procedimiento resulta particularmente útil en un reactor de polimerización de alfa-olefinas en el que la polimerización se lleva a cabo a presión elevada, y de manera más específica en el interior de un reactor de suspensión. Se ejemplifica el caso de etileno, pero no de manera limitante.

45 En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una poliolefina en un reactor de bucle, comprendiendo dicho reactor de bucle tuberías interconectadas que definen un conducto de reactor (bucle), y en el que dicho reactor de bucle además comprende sobre dichas tuberías interconectadas una o más tuberías de derivación que conectan dos puntos del mismo bucle por medio de una ruta alternativa que presenta un tiempo de tránsito diferente del correspondiente a la ruta principal, en el que dicha poliolefina es preparada en presencia de un agente anti-ensuciamiento, caracterizado porque a menos parte del agente anti-ensuciamiento es introducido en el interior del reactor por medio de alimentación en el interior de una o más de dichas tuberías de derivación.

55 Preferentemente, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de una poliolefina en un reactor de bucle, comprendiendo dicho reactor de bucle tuberías interconectadas que definen un conducto principal de reactor, y en el que dicho reactor de bucle comprende además sobre dichas tuberías interconectadas una o más tuberías de derivación que conectan dos puntos del mismo bucle por medio de un conducto alternativo que presenta un tiempo de tránsito diferente del correspondiente al conducto principal, caracterizado porque la composición que comprende

el agente anti-ensuciamiento y el diluyente es introducida en el interior del reactor por medio de alimentación en el interior de una o más de dichas tuberías de derivación, por medio de una tubería de alimentación de diluyente directamente conectada a dicha una o más tuberías de derivación, y en el que dicha composición comprende menos de 10% en peso de monómero, más preferentemente menos de 5% en peso, del modo más preferido menos de 1% en peso de monómero.

De acuerdo con el procedimiento de polimerización de la presente invención, preferentemente se prepara una suspensión por medio de alimentación de los reactivos a un reactor de bucle que tiene uno o más bucles y que comprende sobre al menos uno de los uno o más bucles, una o más tuberías de derivación (tuberías) que conectan dos puntos del mismo bucle por medio de una ruta alternativa que tiene un tiempo de tránsito diferente al de la ruta principal; y polimerizar el monómero para producir una suspensión de poliolefina (preferentemente polietileno) que comprende un diluyente y partículas de poliolefina sólida (preferentemente polietileno). Preferentemente, dichos reaccionantes incluyen un diluyente, monómeros, uno o más agentes anti-ensuciamiento, un catalizador, de manera opcional hidrógeno, de manera opcional uno o más co-monómeros, y de manera opcional un agente de activación. De acuerdo con la presente invención, se alimenta al menos una parte del agente anti-ensuciamiento en el interior de una o más de dichas tuberías de derivación.

Según se usa en la presente invención, la expresión "agente anti-ensuciamiento" se refiere a un material que evita el ensuciamiento del interior de la pared del reactor. Preferentemente, el agente anti-ensuciamiento es alimentado por medio de una tubería conectada al comienzo de dicha tubería de derivación. Preferentemente, el agente anti-ensuciamiento es alimentado a la derivación bajo vaporización instantánea del diluyente, en el que el diluyente preferentemente es vaporizado de forma instantánea a una tasa de más que 100 kg/h.

De acuerdo con la invención, el agente anti-ensuciamiento es alimentado al reactor a través de una tubería conectada a dicha tubería de derivación, preferentemente al comienzo de la tubería de derivación. De acuerdo con la invención, se comprenderá que el agente anti-ensuciamiento es introducido en primer lugar en el interior del reactor a través de la tubería al interior de la derivación.

Preferentemente, al menos parte del agente anti-ensuciamiento es alimentado por medio de la derivación, más preferentemente al menos 10%, del modo más preferido al menos 25% y en particular al menos 50% en peso del total y de manera especialmente preferida se introduce todo (100%) el agente anti-ensuciamiento en el interior de la derivación.

Preferentemente, se alimenta el agente anti-ensuciamiento bajo vaporización instantánea con diluyente, más preferentemente bajo vaporización instantánea con diluyente a una tasa de más de 100 kg/h, del modo más preferido a una tasa de más de 300 kg/h, más preferentemente de aproximadamente 750 kg/h.

En una realización, el agente anti-ensuciamiento comprende agentes catiónicos, agentes aniónicos, agentes no iónicos, agentes organometálicos, agentes poliméricos o sus mezclas.

Ejemplos apropiados de agentes catiónicos pueden estar seleccionados entre amonio cuaternario, sales de sulfonio o fosfonio con cadena de hidrocarburos larga (preferentemente C_{5-20}), por ejemplo cloruro, sulfato, nitrato o sus sales de hidrógeno fosfato.

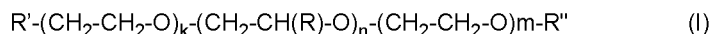
Ejemplos de agentes aniónicos apropiados pueden estar seleccionados entre aceites sulfatados, aceites de amida sulfatados, aceites de éster sulfatados, sales de éster sulfúrico de alcohol graso, sales de éster alquil sulfúrico, sales de ácido etil sulfónico de ácido graso, sales de ácido alquil sulfónico (por ejemplo, alquilsulfonatos de sodio), sales de ácido alquilnaftalen-sulfónico, sales de ácido alquilbencen-sulfónico, ésteres fosfóricos (por ejemplo fosfonatos de alquilo), fosfatos de alquilo, ditiocarbamato de alquilo o sus mezclas.

Ejemplos de agentes no iónicos apropiados pueden estar seleccionados entre ésteres parciales de ácido graso de poli(alcoholes hídricos); alcoholes grasos alcoxilados tales como alcoholes grasos etoxilados o propoxilados; poli(ésteres de etilenglicol) (PEG) de ácidos grasos y alquilfenoles; ésteres de glicerilo de ácidos grasos y ésteres de sorbitol; aductos de óxido de etileno de aminas grasas o amidas de ácido graso; aductos de óxido de etileno de alquilfenoles; aductos de óxido de etileno de alquilnaftoles; polietilenglicol y ésteres de ácido graso de alquildietanolaminas o sus mezclas.

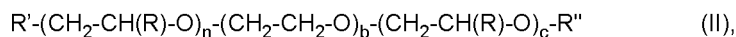
Ejemplos de agentes organometálicos apropiados pueden estar seleccionados entre titanatos de neoalquilo y circonatos, o sus mezclas.

Ejemplos de agentes poliméricos apropiados pueden estar seleccionados entre poli(compuestos alquilénicos) tales como éter hexadecílico de polietilenglicol; copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno; o sus mezclas. Por ejemplo, el agente anti-ensuciamiento de copolímero de óxido de etileno/óxido de propileno apropiado puede comprender uno o más $-(CH_2-CH_2-O)_k-$ en la que cada k se encuentra dentro del intervalo de 1 a 50; y uno o más $-(CH_2-CH(R)-O)_n-$ en la que R comprende un grupo alquilo que presenta de 1 a 6 átomos de carbono y cada n se encuentra dentro del intervalo de 1 a 50, y terminado por los grupos terminales R' y R", en los que R'es OH o un alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y R" es H o un alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. En una realización, el agente anti-ensuciamiento es un polímero de bloque, más preferentemente un polímero de tri-bloque.

En una realización, el agente anti-ensuciamiento es un polímero de bloque de fórmula general:



o



en la que R comprende un grupo alquilo; R' y R'' son grupos terminales; k es de 1 a 50; n es de 1 a 50; m es mayor o igual que 1; a es de 1 a 50; b es de 1 a 50; y c es de 1 a 50; k y m y a y c pueden ser iguales o diferentes. Preferentemente, R es un grupo alquilo C1 a C3. Más preferentemente, R es un grupo metilo. Preferentemente, en una realización, k es mayor que 1 y m es mayor que 1. De igual forma, en otra realización, a es 0 o c es 0. Grupos R' y R'' preferidos incluyen H; OH; alquilo y grupos alcoxi. Grupos alquilo preferidos son grupos alquilo C1 a C3. Grupos alcoxi preferidos son grupos alcoxi C1 a C3. En la fórmula (I) y (II) anterior, es preferible que R' sea OH o un grupo alcoxi, preferentemente OH un grupo alcoxi C1 a C3. Además, es preferible que R'' sea H, o un grupo alquilo, preferentemente H o un grupo alquilo C1 a C3. Un polímero particularmente preferido presenta la fórmula (III): R'-(CH₂-CH₂-O)_k-(CH₂-CH(CH₃)-O)_n(CH₂-CH₂-O)_mR'' (III), en la que R', R'', k, n y m son de manera independiente como se ha definido anteriormente. Un polímero más preferido presenta la fórmula general (IV): OH-(CH₂-CH₂-O)_k-(CH₂-CH(R)-O)_n-(CH₂-CH₂-O)_m-H (IV), en la que R, k, n y m son de manera independiente como se ha definido anteriormente. Se apreciará que, por medio de los pesos moleculares preferidos para el agente anti-ensuciamiento y de los contenidos de óxido de etileno preferidos en el presente agente anti-ensuciamiento proporcionado anteriormente, se pueden obtener los valores preferidos de a, b, c, k, n y m. Preferentemente, el porcentaje en peso de óxido de etileno en el agente anti-ensuciamiento se encuentra dentro del intervalo de 5 a 40%, más preferentemente de 8 a 30%, incluso más preferentemente de 10 a 20%, del modo más preferido de aproximadamente 10%. En una realización, el copolímero de óxido de etileno/óxido de propileno tiene un peso molecular (MW) mayor que 1000 Dalton, preferentemente mayor que 2000 Dalton, más preferentemente dentro del intervalo de 2000-4500 Dalton.

Ejemplos de agentes anti-ensuciamiento apropiados y disponibles comercialmente incluyen los que están bajo la designación de Armostat® (tales como Armostate 300 (N,N-bis-(2-hidroxi-etil)-(C.sub.10-C.sub.20)alquilamina). Armostate 410 (bis(2-hidroxi-etil)cocoamina) y Armostat® 600 (N,N-bis(2-hidroxi-etil)alquilamina) de Akzo Nobel Corporation; los que se encuentran bajo la designación comercial de Chemax X997® (> 50% de cloruro de dicocoalquil-dimetil amonio, aproximadamente 35% de 1-hexeno, < 2% de isopropanol y < 1% de hexano); los que se encuentran bajo la designación comercial de Atmère 163 (N,N-bis(2-hidroxi-etil)alquilamina) de ICI Americas; los que se encuentran bajo la designación comercial de Statsafe 6000 (ácido dodecilbencenosulfónico) de Innospec Limited; los que se encuentran bajo la designación comercial de Octasta® 3000 (aproximadamente 40-50% de tolueno, aproximadamente 0-5% de propan-2-ol, aproximadamente 5-15% de DINNSA (ácido dinonilnaftaasulfónico), aproximadamente 15-30% de nafta de disolvente, aproximadamente 1-0% de polímero secreto que contiene N, y aproximadamente 10-20% de polímero secreto que contiene S) de Octel Performance Chemicals; los que se encuentran bajo la designación comercial de Kerostate 8190 (aproximadamente 10-20% de alcanos (polímero con dióxido de azufre), aproximadamente 3-8% de ácido bencenosulfónico (derivados de 4-C10-13-sec-alquilo) y un disolvente orgánico de BASF, los que se encuentran bajo la designación comercial Stadis® 450 (aproximadamente 14% en peso de poli(sulfato de buteno), aproximadamente 3% en peso de polímero de aminoetanolepilorhidrina, aproximadamente 13% de ácido alquilbencenosulfónico, aproximadamente 70% de tolueno y cantidades de traza de una sal de amonio cuaternaria de alcohol alifático alquilo o propílico) de E. I. Du Pont de Nemours & Co.; Synperonic PEL121 (copolímero de bloques de óxido de etileno-óxido de propileno-óxido de propileno-óxido de etileno, aproximadamente 10% de óxido de propileno, MW de aproximadamente 4400 Da) de Uniquema y similares. Ejemplos preferidos de agentes anti-ensuciamiento son ácido dodecilbencenosulfónico o el copolímero de bloques de óxido de etileno-óxido de propileno.

Ejemplos preferidos de agentes anti-ensuciamiento para su uso en la invención son Stadis 450, Statsafe 6000 y Synperonic PEL 121. Stadis 450 y Statsafe 6000 se usan preferentemente para catalizadores de Ziegler-Natta. Synperonic PEL121 se prefiere particularmente para su uso con catalizadores de metaloceno.

Preferentemente, el agente anti-ensuciamiento se alimenta al reactor en forma de composición con un disolvente, preferentemente disuelto en un disolvente. Preferentemente, el disolvente está seleccionado entre compuestos de olefina y compuestos alifáticos C4-C10. Preferentemente, el disolvente está seleccionado entre compuestos C4-C10 insaturados (olefina). En una realización, dicho disolvente está seleccionado entre hexano, hexeno, ciclohexano o heptano. Del modo más preferido, el disolvente es hexano.

Preferentemente, la composición anti-ensuciamiento comprende al menos 0,1%, más preferentemente al menos 0,5%, del modo más preferido al menos 1% y preferentemente como máximo 50%, más preferentemente como máximo 30% y del modo más preferido como máximo 10% en peso de agente anti-ensuciamiento.

Preferentemente, el agente anti-ensuciamiento se usa en el reactor de bucle en una cantidad de 0,1 a 50 ppm en

función del diluyente en la suspensión polimérica, preferentemente de 1 a 20 ppm, preferentemente de 1 a 10 ppm, incluso más preferentemente de 1 a 5 ppm, incluso más preferentemente de 1 a 3 ppm.

5 Preferentemente, la relación entre la cantidad en ppm del agente anti-ensuciamiento en la tubería de derivación y la cantidad en ppm del agente anti-ensuciamiento en el conducto del reactor es de más de 1, preferentemente de más de 3, preferentemente de más de 5, preferentemente de como máximo 30, preferentemente de como máximo 20, por ejemplo de aproximadamente 10. Preferentemente, la cantidad se expresa como ppm de agente anti-ensuciamiento en función del diluyente.

10 En una realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una poliolefina en un reactor de bucle, comprendiendo dicho reactor de bucle tuberías interconectadas que definen un conducto de reactor, y en el que dicho reactor de bucle además comprende una o más tuberías de derivación, en el que dicha poliolefina se prepara en presencia de un agente anti-ensuciamiento, en el que al menos parte del agente anti-ensuciamiento es introducido en el interior del reactor por medio de alimentación en el interior de una o más de dichas tuberías de derivación.

15 Según se usa en el presente documento, el término "monómero" se refiere a un compuesto de olefina que se tiene que polimerizar. Ejemplos de monómeros de olefina son etileno y propileno. Preferentemente, la invención va destinada a etileno. La presente invención resulta particularmente apropiada para un procedimiento de polimerización para preparar polietileno, y preferentemente para preparar polietileno monomodal o bimodal.

20 Según se usa en el presente documento, la expresión "suspensión de polimerización" o "suspensión polimérica" o "suspensión" significa substancialmente una composición de multi-fase que incluye al menos polímeros sólidos y una fase líquida, siendo la fase líquida una fase continua. Los sólidos incluyen un catalizador y una olefina polimerizada, tal como polietileno. Los líquidos incluyen un diluyente inerte, tal como isobutano, monómero disuelto tal como etileno, co-monómero, agentes de control de peso molecular, tales como hidrógeno, agentes antiestáticos, agentes anti-ensuciamiento, neutralizantes y otros aditivos de procedimiento.

25 Según se usa en el presente documento, el término "diluyente" se refiere a diluyentes en forma líquida que se encuentran en estado líquido, líquido a temperatura ambiente y preferentemente líquido bajo las condiciones de presión en el reactor de bucle. Los diluyentes que resultan apropiados para ser usados de acuerdo con lo presente pueden comprender, pero sin limitarse a, diluyentes de hidrocarburo tales como disolventes de hidrocarburo alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, o versiones halogenadas de dichos disolventes. Los disolventes preferidos son hidrocarburos saturados, de cadena lineal o ramificada, C12 o inferior, hidrocarburos aromáticos o alicíclicos saturados C5 a C9 o hidrocarburos halogenados C2 a C6. Ejemplos ilustrativos no limitantes de disolventes son butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, metil ciclopentano, metil ciclohexano, isooctano, benceno, tolueno, xileno, cloroformo, clorobencenos, tetracloroetileno, dicloroetileno y tricloroetano. En una realización preferida de la presente invención, dicho diluyente es isobutano. No obstante, debería estar claro a partir de la presente invención que también se pueden aplicar otros diluyentes de acuerdo con la presente invención.

La polimerización de etileno apropiada incluye, pero sin limitarse a, homopolimerización de etileno, copolimerización de etileno y un co-monómero de 1-olefina superior.

40 Según se usa en el presente documento, el término "co-monómero" se refiere a co-monómeros de olefina que resultan apropiados para ser polimerizados con monómeros de etileno. Los co-monómeros pueden comprender, pero sin limitarse a, alfa-olefinas C3-C20 alifáticas. Ejemplos de alfa-olefinas C3-C20 alifáticas apropiadas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno. El término "copolímero" se refiere a un polímero, que está preparado por medio de engarce de dos tipos diferentes en la misma cadena polimérica. El término "homo-polímero" se refiere a un polímero que está preparado por medio de engarce de monómeros de etileno, en ausencia de co-monómeros. En una realización de la presente invención, dicho co-monómero es 1-hexeno.

En una realización preferida, se usan reaccionantes que comprenden el monómero de etileno, isobutano como diluyente de hidrocarburo, un catalizador, al menos un agente anti-ensuciamiento, el co-monómero de 1-hexeno.

50 Según se usa en el presente documento, el término "catalizador" se refiere a una sustancia que provoca un cambio en la velocidad de polimerización sin que él mismo se consuma en la reacción. En la presente invención esto resulta especialmente aplicable a catalizadores apropiados para la polimerización de etileno hasta polietileno. Estos catalizadores serán denominados como catalizadores de polimerización de etileno o catalizadores de polimerización. En la presente invención, resulta especialmente aplicable a catalizadores de polimerización de etileno tales como catalizadores de metaloceno y/o catalizadores de Ziegler-Natta.

55 En una realización de la presente invención, dicho catalizador es un catalizador de metaloceno. La expresión "catalizador de metaloceno" se usa en el presente documento para describir cualesquiera complejos de metal de transición que consisten en átomos de metal unidos a uno o más ligandos. Los catalizadores de metaloceno son compuestos de metales de transición del Grupo IV de la Tabla Periódica tales como titanio, circonio, hafnio, etc., y que presentan una estructura coordinada con un compuesto de metal y ligandos formados por uno o dos grupos de

ciclo-pentadienilo, indenilo, fluorenilo o sus derivados. El uso de catalizadores de metaloceno en la polimerización de polietileno tiene varias ventajas. La clave para los metalocenos es la estructura del complejo. La estructura y la geometría del metaloceno pueden variar para adaptarse a la necesidad específica del productor, dependiendo del polímero deseado. Los metalocenos comprenden un sitio de metal único, que permite más control de la ramificación y de la distribución de peso molecular del polímero. Los monómeros están insertados entre el metal y la cadena de desarrollo del polímero.

En una realización, el catalizador de metaloceno tiene la fórmula general (I) o (II):



o



en la que los metalocenos de acuerdo con la fórmula (I) son metalocenos no unidos y los metalocenos de acuerdo con la fórmula (II) son metalocenos unidos;

en la que dicho metaloceno de acuerdo con la fórmula (I) o (II) tiene dos Ar unidos a M que pueden ser iguales o diferentes uno de otro;

en la que Ar es un grupo, resto o anillo aromático y en la que cada Ar está seleccionado de manera independiente entre el grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo, en el que cada uno de dichos grupos puede estar sustituido de manera opcional con uno o más sustituyentes que, de manera independiente, están seleccionados entre el grupo que consiste en halógeno, hidrosililo, un grupo SiR^2_3 en el que R^2 es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y en el que dicho hidrocarbilo contiene de manera opcional uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende B, Si, O, F, Cl y P; en el que M es un metal de transición seleccionado entre el grupo que consiste en titanio, circonio, hafnio y vanadio; y preferentemente es circonio;

en la que cada Q está seleccionado de manera independiente entre el grupo que consiste en halógeno; un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y en la que dicho hidrocarbilo contiene de manera opcional uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P, y

en la que R^1 es un grupo divalente o un resto que se une a dos grupos Ar y está seleccionado entre el grupo que consiste en alquileo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, germanio, silicio, siloxano, alquilfosfina y amina, y en la que R^1 se encuentra sustituido de manera opcional con uno o más sustituyentes que están seleccionados cada uno de manera independiente entre el grupo que consiste en halógeno, hidrosililo, un grupo SiR^3_3 en el que R^3 es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y en el que dicho hidrocarbilo contiene de manera opcional uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P.

Se pretende que la expresión "hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono", según se usa en el presente documento, se refiera a un resto seleccionado entre el grupo que comprende un alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ lineal; cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{20}$; arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$; alquilarilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ y arilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ o cualquiera de sus combinaciones. Grupos de hidrocarbilo ejemplares son metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, isoamilo, hexilo, isobutilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, cetilo, 2-etilhexilo y fenilo. Átomos de halógeno ejemplares incluyen cloro, bromo, flúor y yodo y de estos átomos de halógeno se prefieren flúor y cloro.

Ejemplos ilustrativos de los catalizadores de metaloceno comprenden, pero sin limitarse a, dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio (Cp_2ZrCl_2), dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio (Cp_2TiCl_2), dicloruro de bis(ciclopentadienil)hafnio (Cp_2HfCl_2); dicloruro de bis(tetrahidroindenil)circonio, dicloruro de bis(indenil)circonio y dicloruro de bis(n-butyl-ciclopentadienil)circonio; dicloruro de etilenbis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio, dicloruro de etilenbis(1-indenil)circonio, dicloruro de dimetilsililen bis(2-metil-4-fenil-inden-1-il)circonio, dicloruro de difenilmetilen(ciclopentadienil)(fluoren-9-il)circonio y dicloruro de dimetilmetilen [1-(4-terc-butyl-2-metil-ciclopentadienil)](fluoren-9-il)circonio.

Preferentemente, los catalizadores de metaloceno se proporcionan sobre un soporte sólido. El soporte puede ser un sólido inerte, orgánico o inorgánico, que sea químicamente no reactivo con cualquiera de los componentes del catalizador de metaloceno convencional. Materiales de soporte apropiados para el catalizador sobre soporte de la presente invención incluyen óxidos inorgánicos sólidos, tales como sílice, alúmina, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de torio, así como óxidos mixtos de sílice y uno o más óxidos de metales del Grupo 2 o 13, tales como óxidos mixtos de sílice-magnesia y sílice-alúmina. Sílice, alúmina y los óxidos mixtos de sílice y uno o más óxidos de metal del Grupo 2 o 13 son materiales de soporte preferidos. Ejemplos preferidos de dichos óxidos mixtos son sílice-alúminas. La más preferida es sílice. La sílice puede estar en forma granular, aglomerada, pirógena u otra forma.

Preferentemente, el soporte es un compuesto de sílice. En una realización preferida, el catalizador de metaloceno se proporciona sobre un soporte sólido, preferentemente un soporte de sílice. En una realización, el catalizador para su uso en el presente procedimiento es un catalizador de alumoxano-metaloceno sobre soporte que consiste en un metaloceno y un alumoxano que se encuentran unidos sobre un soporte de sílice porosa.

5 En otra realización de la presente invención, dicho catalizador es un catalizador de Ziegler-Natta. La expresión "catalizador de Ziegler-Natta" o "catalizador ZN" se refiere a catalizadores que presentan la fórmula general M^1X_v , en la que M^1 es un compuesto de metal de transición seleccionado entre el grupo IV a VII, en el que X es un halógeno, y en el que v es la valencia del metal. Preferentemente, M^1 es un metal del grupo IV, grupo V o grupo VI, más preferentemente titanio, cromo o vanadio y del modo más preferido titanio. Preferentemente, X es cloro o bromo, y del modo más preferido, cloro. Ejemplos ilustrativos de los compuestos de metal de transición comprenden, pero sin limitarse a, $TiCl_3$, $TiCl_4$. Catalizadores de ZN apropiados para su uso en la invención se describen en el documento de US6930071 y en el documento US6864207, que se incorporan por referencia en el presente documento.

10 En una realización, el catalizador se añade al reactor en forma de suspensión de catalizador. Según se usa en el presente documento, la expresión "suspensión de catalizador" se refiere a una composición que comprende partículas sólidas de catalizador y un diluyente. Las partículas sólidas se pueden suspender en el diluyente, bien de forma espontánea o por medio de técnicas de homogeneización, tales como mezcla. Las partículas sólidas se pueden distribuir de forma homogénea en un diluyente y formar un sedimento o depósito.

15 De manera opcional, se usa el agente de activación en procedimientos de acuerdo con la invención. La expresión "agente de activación" se refiere a materiales que se pueden usar junto con un catalizador con el fin de mejorar la actividad del catalizador durante la reacción de polimerización. En la presente invención, se refiere de forma particular a un compuesto de organo-aluminio, que de manera opcional se encuentra halogenado, que tiene la fórmula general $AlR^{11}R^{12}R^{13}$ o $AlR^{11}R^{12}Y$, en la que R^{11} , R^{12} , R^{13} son un alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y R^{11} , R^{12} y R^{13} pueden ser iguales o diferentes y en la que Y es hidrógeno o halógeno, como se describen en los documentos US6930071 y US6864207, que se incorporan por referencia en el presente documento. Agentes de activación preferidos son tri-etil-aluminio (TEAI), tri-iso-butil-aluminio (TIBAI), tri-metil aluminio (TMA) y metil-metiletil-aluminio (MIMEAI). TEAI resulta particularmente preferido. En una realización, el agente de activación se añade al reactor de bucle en una suspensión de agente de activación a una concentración de menos de 90% en peso de la composición de suspensión de agente de activación, más preferentemente de 10 a 50% en peso, por ejemplo de aproximadamente 20% en peso. Preferentemente, la concentración del agente de activación en el reactor de bucle es menor de 200 ppm, más preferentemente de 1 a 100 partes por millón, del modo más preferido de 20-70 ppm y por ejemplo de aproximadamente 50 ppm.

20 La polimerización se puede llevar a cabo en un intervalo de temperaturas amplio. Preferentemente, la temperatura se encuentra dentro del intervalo de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 110 °C. Un intervalo más preferido es de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 100 °C, más preferentemente de aproximadamente 80 °C a 110 °C.

25 Preferentemente, la presión del reactor se mantuvo entre 20 y 100 bar, de 30 a 50 bar, más preferentemente a una presión de 37 a 45 bar.

30 El reactor de bucle de la presente invención comprende tuberías interconectadas, que definen un conducto de reactor o bucle, y además una o más tuberías de derivación proporcionadas sobre dicho bucle, que conectan dos puntos del bucle por medio de una ruta alternativa que tiene un tiempo de tránsito diferente del correspondiente a la ruta principal. El reactor de bucle de la presente invención puede ser un reactor de bucle sencillo o un reactor de bucle doble. El reactor de bucle doble consiste en dos reactores de bucle sencillos interconectados. No obstante, preferentemente, la tubería de derivación de la presente invención retro-alimenta al interior del mismo reactor de bucle.

35 Preferentemente, el punto de entrada al interior de la derivación se encuentra ubicado aguas arriba del punto de salida con el fin de beneficiarse de la diferencia de presión entre estos dos puntos y de este modo producir una aceleración natural. Además, las mezclas de la tubería de derivación son preferentemente mezclas de radio largo que, preferentemente, tienen una curvatura que es igual a al menos 10 veces el diámetro de la tubería de derivación. Preferentemente, la suspensión es re-inyectada en la ruta principal con un ángulo de 1 a 90 grados, preferentemente con un ángulo de 30 a 60 grados, por ejemplo de aproximadamente 45 grados.

40 Preferentemente, las tuberías interconectadas del reactor de bucle de la presente invención presentan camisas con medio de refrigeración. La tubería de derivación puede presentar una camisa con un medio de refrigeración. Preferentemente, la derivación de la invención aumenta la homogeneidad de la mezcla polimérica, preferentemente por medio de mezcla longitudinal de la mezcla polimérica. De manera sorprendente, los inventores han descubierto que la introducción de un agente anti-ensuciamiento en el interior de la tubería de derivación limita y/o evita complicaciones tales como el bloqueo del reactor. Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, la temperatura potencialmente elevada en la derivación y/o la velocidad reducida de la mezcla de reacción en la derivación puede dar como resultado el bloqueo del reactor debido a la aparición de obstrucciones. De manera sorprendente, los inventores han descubierto que la introducción de al menos parte del agente anti-ensuciamiento en el interior del

reactor por medio de alimentación en el interior de una o más de dichas tuberías de derivación conduce a condiciones de reacción más óptimas, menores costes y/o a mejorar los productos finales poliméricos.

Preferentemente, la tubería de derivación discurre paralela al conducto del reactor. Preferentemente, la tubería de derivación conecta diferentes partes del conducto del reactor, preferentemente el conducto del reactor del mismo reactor de bucle. Preferentemente, la tubería de derivación conecta dos puntos del conducto del reactor y más preferentemente, la tubería de derivación se encuentra conectada al conducto del reactor en una torsión o "codo" del conducto del reactor para facilitar una conexión sencilla. Preferentemente, el diámetro de la tubería de derivación (DB) es menor que el diámetro de las tuberías interconectadas (DL), más preferentemente la proporción DB:DL es de 1:12 a 1:2, más preferentemente de 1:6 a 1:3. Preferentemente, las tuberías interconectadas presentan un diámetro de 51 a 61 cm (o de 20-24 pulgadas), por ejemplo de aproximadamente 56 cm (22 pulgadas). Preferentemente, la tubería de derivación tiene un diámetro de 10 a 30 cm (4-12 pulgadas), por ejemplo de aproximadamente 15 cm (6 pulgadas).

Preferentemente, la derivación presenta un tiempo de tránsito diferente para la suspensión que para el conducto principal del reactor. Preferentemente, el flujo de suspensión en el conducto del reactor principal es de 5 a 15 m/s. Preferentemente, la suspensión fluye en la derivación a una velocidad mayor de 7 m/s, más preferentemente mayor de 10 m/s. Preferentemente, la derivación transporta una fracción de la suspensión de 0,5 a 50%, preferentemente de 1 a 15% del caudal total.

Preferentemente, el agente anti-ensuciamiento es alimentado en el reactor de bucle por medio de una tubería conectada al comienzo de dicha tubería de derivación, es decir, aguas arriba de la derivación. Esta ubicación preferida de la tubería permite la creación de una concentración elevada de agente anti-ensuciamiento en la tubería de derivación, en comparación con el conducto de reactor creado por medio de las tuberías interconectadas.

La Figura 1 representa un reactor de bucle 100 que comprende una pluralidad de tuberías interconectadas 104, con una tubería de derivación 120 introducida entre dos puntos de dicho bucle 100. Las secciones verticales de los segmentos de tubería 104 están preferentemente provistas de camisas térmicas 105. El calor de polimerización puede ser extraído por medio de agua de refrigeración que circula en el interior de estas camisas del reactor. En una realización no mostrada, la derivación también puede presentar camisa. De acuerdo con la presente invención, al menos parte del agente anti-ensuciamiento es inyectado en el interior de la derivación 120. En una realización, el agente anti-ensuciamiento es alimentado al reactor de bucle por medio de una tubería conectada al comienzo de dicha tubería de derivación, es decir, aguas arriba de la derivación, preferentemente una tubería de vaporización instantánea de diluyente. Se introducen los reaccionantes en el interior del reactor 100 por medio de la tubería 107. Se puede inyectar el catalizador en el reactor 100 por medio de la tubería 106. La suspensión de polimerización se hace circular directamente por todo el reactor de bucle 100 como viene ilustrado con las flechas 108 por medio de una o más bombas, tal como una bomba 101 de flujo axial. La bomba puede estar accionada por medio de un motor eléctrico 102. Según se usa en el presente documento, el término "bomba" incluye cualquier dispositivo que aumente la presión del fluido, por medio de por ejemplo un pistón o conjunto de propulsores rotatorios 103. El reactor 100 está además provisto de una o más patas de sedimentación 109 conectadas a las tuberías 104 del reactor 100. Preferentemente, las patas de sedimentación 109 están provistas de una válvula de aislamiento 110. Estas válvulas 110 están abiertas en condiciones normales y pueden cerrarse por ejemplo para aislar un pata de sedimentación y dejarla fuera de operación. Además, las patas de sedimentación pueden estar provistas de válvulas 111 de descarga o de captación de producto. La válvula de descarga 111 puede ser cualquier tipo de válvula, que pueda permitir la descarga continua o periódica de la suspensión polimérica, cuando se encuentre totalmente abierta. La suspensión polimérica depositada en las patas de sedimentación 109 se puede eliminar por medio de una o más tuberías 113 de recuperación de producto, por ejemplo hasta una zona de recuperación de producto o por ejemplo hasta un segundo reactor de bucle.

La presente invención también engloba el uso de un agente anti-ensuciamiento para evitar o reducir el ensuciamiento del reactor de bucle que comprende una o más tuberías de derivación, por medio de la introducción del agente anti-ensuciamiento en el interior de una o más de dichas tuberías de derivación. La presente invención también engloba el uso de una composición que comprende un agente anti-ensuciamiento para evitar o reducir el ensuciamiento de un reactor de bucle que comprende tuberías interconectadas que definen un conducto principal de reactor, y que además comprende sobre dichas tuberías interconectadas, una o más tuberías de derivación que conectan dos puntos del mismo bucle por medio de un conducto alternativo que tiene un tiempo de tránsito diferente del correspondiente al conducto principal, por medio de la introducción del agente anti-ensuciamiento en el interior de una o más de dichas tuberías de derivación, y en el que dicha composición comprende menos de 10% en peso de monómero, más preferentemente menos de 5% en peso, del modo más preferido menos de 1% en peso de monómero. Preferentemente, dicha composición comprende diluyente y se usa una tubería de alimentación de diluyente conectada a dicha derivación para introducir dicha composición en el interior de dicha derivación.

Preferentemente, la proporción entre la cantidad de agente anti-ensuciamiento en la derivación y la cantidad del agente anti-ensuciamiento en el conducto del reactor es de más de 1 (preferentemente, la cantidad se expresa en ppm de agente anti-ensuciamiento en función del diluyente). Preferentemente, se alimenta el agente anti-ensuciamiento bajo vaporización instantánea con un diluyente a una tasa de más de 100 kg/h. Preferentemente, el agente anti-ensuciamiento comprende agentes catiónicos, agentes aniónicos, agentes no iónicos, agentes

organometálicos, agentes poliméricos y sus mezclas. Preferentemente, el agente anti-ensuciamiento se añade a las tuberías de derivación en una solución de hexeno de 0,1 a 10% en peso.

El siguiente ejemplo no limitante ilustra la invención.

Ejemplo

5 Se alimentan monómero de etileno, catalizador de cromo, hidrógeno y aproximadamente 18 t/h de diluyente de isobutano en un reactor como el que se ilustra en la Figura 1, que comprende una derivación. Se introduce 5% en peso de una solución de agente anti-ensuciamiento en hexeno a través de una tubería que se encuentra al comienzo de la tubería de derivación bajo una vaporización instantánea de diluyente de 200 kg/h.

10 La suspensión del conducto principal del reactor comprende aproximadamente 4 mm de agente anti-ensuciamiento (en función del diluyente). La cantidad de agente anti-ensuciamiento en la inyección en el interior de la derivación es de aproximadamente 360 ppm (en función del diluyente).

La introducción del agente anti-ensuciamiento en la derivación conduce a un reactor estable y a la derivación. No existen bloqueos, las condiciones del procedimiento se controlan bien y se obtiene un producto final polimérico óptimo.

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento de preparación de una poliolefina en un reactor de bucle, comprendiendo dicho reactor de bucle tuberías interconectadas que definen un conducto de reactor, y en el que dicho reactor de bucle comprende además una o más tuberías de derivación que conectan dos puntos del mismo bucle, en el que dicha poliolefina es preparada en presencia de un agente anti-ensuciamiento, **caracterizado porque** se introduce una composición que comprende el agente anti-ensuciamiento y un diluyente en el interior del reactor por medio de alimentación al interior de una o más de dichas tuberías de derivación, por medio de una tubería de alimentación de diluyente directamente conectada a una o más de dichas tuberías de derivación, y en el que dicha composición comprende menos de 10% en peso de monómero, más preferentemente menos de 5% en peso, del modo más preferente menos de 1% en peso de monómero.
- 10 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agente anti-ensuciamiento es alimentado al reactor de bucle por medio de una tubería de alimentación de diluyente conectada al comienzo de dicha tubería de derivación.
- 15 3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que el agente anti-ensuciamiento es introducido en el interior del reactor por medio de alimentación al interior de una o más de dichas tuberías de derivación.
4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el agente anti-ensuciamiento es alimentado a la derivación bajo vaporización instantánea del diluyente.
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el diluyente es vaporizado de manera instantánea a una tasa de más de 100 kg/h.
- 20 6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el agente anti-ensuciamiento comprende agentes catiónicos, agentes aniónicos, agentes no iónicos, agentes organometálicos, agentes poliméricos o sus mezclas.
7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el agente anti-ensuciamiento se disuelve a una concentración de 0,1-10% en peso en disolvente.
- 25 8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la proporción entre la cantidad de ppm del agente anti-ensuciamiento en la tubería de derivación y la cantidad del agente anti-ensuciamiento en el conducto del reactor es de más de 1.
9. El uso de una composición que comprende un agente anti-ensuciamiento y un diluyente para evitar o reducir el ensuciamiento de un reactor de bucle que comprende una o más tuberías de derivación que conectan dos puntos del mismo bucle, por medio de la introducción de la composición en el interior de una o más de dichas tuberías de derivación, por medio de una tubería de alimentación de diluyente directamente conectada a dicha una o más tuberías de derivación, y en el que la composición comprende menos de 10% en peso de monómero, más preferentemente menos de 5% en peso, del modo más preferente menos de 1% en peso de monómero.
- 30 10. El uso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la proporción entre la cantidad en ppm de agente anti-ensuciamiento en la tubería de derivación y la cantidad en ppm de agente anti-ensuciamiento en el conducto del reactor es de más de 1.
11. El uso de acuerdo con la reivindicación 9 ó 10, en el que el agente anti-ensuciamiento es alimentado bajo vaporización instantánea con un diluyente a una tasa de más de 100 kg/h.
- 40 12. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que el agente anti-ensuciamiento comprende agentes catiónicos, agentes aniónicos, agentes no iónicos, agentes organometálicos, agentes poliméricos o/y sus mezclas.
13. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en el que el agente anti-ensuciamiento es añadido a la tubería de derivación en una solución de disolvente de 0,1 a 10% en peso.

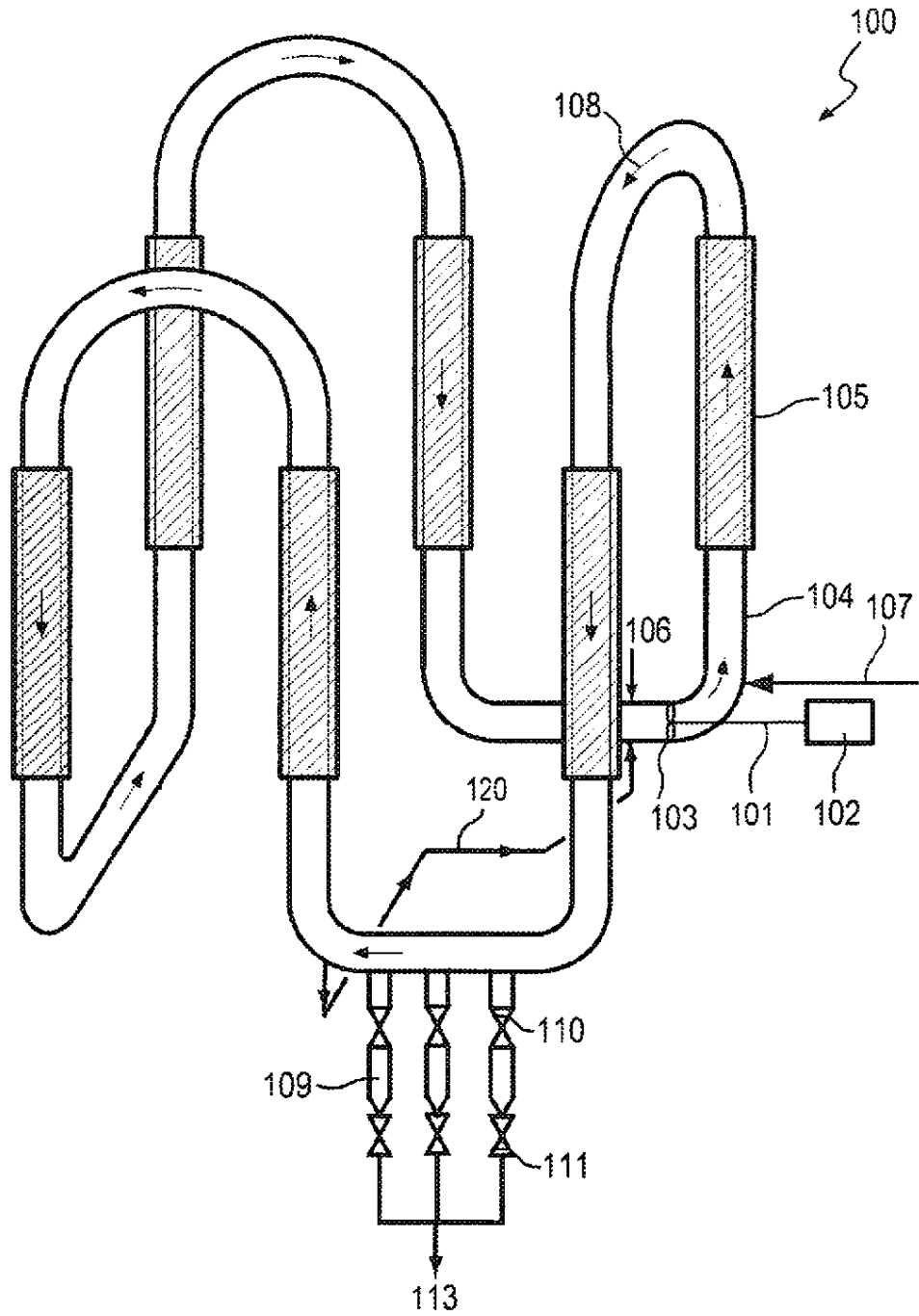


FIG. 1