

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 077**

51 Int. Cl.:

**B01J 19/18** (2006.01)

**C08F 2/01** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2011 E 11736407 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012 EP 2454014**

54 Título: **Bomba para reactor en bucle**

30 Prioridad:

**30.07.2010 EP 10171364**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.04.2013**

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY  
(100.0%)  
Zone Industrielle C  
7181 Seneffe , BE**

72 Inventor/es:

**TIMMERMANS, FRANK;  
OOMS, WOUTER;  
DEWACHTER, DAAN y  
FOUARGE, LOUIS**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 400 077 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

Bomba para reactor en bucle

**Campo técnico de la invención**

5 La presente invención se refiere a un reactor para la producción de poliolefinas. La presente invención se refiere específicamente a la utilización de una bomba en un reactor en bucle. En particular, la invención se refiere a la utilización de una bomba que tiene una hélice diseñada para el desplazamiento y la circulación continua de una mezcla de polimerización en suspensión en un reactor en bucle.

**Antecedentes de la invención**

10 Una poliolefina como el polietileno (PE) se sintetiza polimerizando monómeros de olefina tales como monómeros de etileno ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ). Debido a que son baratos, seguros, y estables en la mayoría de entornos y fáciles de procesar, los polímeros de polietileno son útiles en numerosas aplicaciones. Según sus propiedades el polietileno se puede clasificar en diferentes tipos tales como, pero no limitado a, LDPE (polietileno de baja densidad), LLDPE (polietileno lineal de baja densidad) y HDPE (polietileno de alta densidad). Cada tipo de polietileno tiene propiedades y características diferentes.

15 La polimerización de olefinas tal como las polimerizaciones con etileno frecuentemente se lleva a cabo en un reactor en bucle que utiliza monómero de etileno, un diluyente líquido y un catalizador, opcionalmente uno o más comonómero(s), e hidrógeno. La polimerización en un reactor en bucle normalmente se lleva a cabo en unas condiciones en suspensión, con el polímero producido habitualmente en forma de partículas sólidas que están suspendidas en el diluyente. La suspensión en el reactor se hace circular de manera continua con una bomba para  
20 mantener la suspensión eficaz de las partículas sólidas del polímero en el diluyente líquido. La suspensión polimérica se descarga del reactor en bucle por medio de brazos de sedimentación, que funcionan de forma discontinua para recuperar la suspensión. La sedimentación en los brazos se utiliza para incrementar la concentración en sólidos de la suspensión recuperada en último término como suspensión de producto. La suspensión de producto se descarga posteriormente a través de líneas de despresurización calefactadas a un  
25 tanque de despresurización, en el que la mayoría del diluyente y de los monómeros sin reaccionar se evaporan con la despresurización y se reciclan.

Como alternativa, la suspensión de producto se puede alimentar a un segundo reactor en bucle conectado en serie al primer reactor en bucle en el que se puede producir una segunda fracción polimérica. Normalmente, cuando se  
30 utilizan de esta forma dos reactores en serie, 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 de peso molecular bimodal.

Después de que el producto polimérico se haya recogido del reactor y los residuos del diluyente se hayan retirado del mismo, el producto polimérico se seca, se pueden añadir aditivos y por último el polímero se puede extrudir y granular.

35 Los inventores han descubierto que existen numerosos desafíos en la producción de poliolefinas de alta calidad con un alto rendimiento tales como el polietileno. Estos incluyen el control adecuado de las diferentes condiciones de reacción tales como temperatura, presión y caudal. También son necesarios un diseño y un mantenimiento eficaz de los reactores. La naturaleza compleja de la suspensión de reacción presenta complicaciones adicionales. Por ejemplo, la suspensión se ve afectada por la cantidad y calidad de los principios o la homogeneidad de la dispersión  
40 particulada del catalizador de polimerización que es propenso a sedimentar en la suspensión. Además, es necesario evitar un alto consumo energético para reducir los costes de producción. En vista de estos desafíos, aún existe la necesidad en la materia de un equipo mejorado que cumpla los requerimientos estrictos para la producción de polietileno de alta calidad.

45 Por tanto, el objetivo de la invención es proporcionar un reactor de polimerización de poliolefinas, en particular un reactor en bucle para la polimerización de una suspensión para producir poliolefinas tales como polietileno, que cumplan unos altos niveles de calidad, en el que además se optimice el consumo de energía.

**Sumario de la invención**

50 Los inventores han descubierto de manera sorprendente que los inconvenientes de la técnica anteriormente mencionados se pueden superar con la bomba particular de la presente invención que permite la preparación de productos de poliolefina homogéneos, en particular productos de polietileno, que cumplen con unos altos niveles de calidad a partir de mezclas complejas de polimerización de etileno, mientras que al mismo tiempo se producen con un bajo consumo de energía.

55 Por consiguiente, la presente invención se refiere en particular a la utilización de una bomba axial para la circulación de una suspensión de polimerización de un olefina, preferentemente una suspensión de polimerización de etileno que comprende un monómero de olefina, preferentemente un monómero de etileno, un diluyente y un catalizador de

polimerización a través de un reactor en bucle para la producción de la poliolefina, preferentemente polietileno, en el que dicha bomba comprende una hélice que consiste en 6 palas y en el que dicha bomba está fijada sobre un bastidor soportado por un muelle.

5 En otra realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de poliolefinas en un reactor en bucle, que comprende las etapas de:

(a) alimentar un monómero de olefina tal como un monómero de etileno, un diluyente, y al menos un catalizador de polimerización a dicho reactor en bucle para producir una suspensión de polimerización;

10 (b) polimerizar dicho etileno en dicho reactor en bucle para producir una poliolefina tal como polietileno, en el que dicha suspensión se hace circular a través de dicho reactor en bucle por medio de una bomba axial que comprende una hélice que consiste en 6 palas y en el que dicha bomba está fijada sobre un bastidor soportado por un muelle.

En otra realización, la presente invención se refiere a un reactor en bucle para la producción de una poliolefina tal como polietileno, comprendiendo dicho reactor:

15 - una pluralidad de tuberías interconectadas que definen una trayectoria del flujo para una suspensión de polimerización, comprendiendo dicha suspensión de polimerización un monómero de olefina tal como un monómero de etileno, opcionalmente uno o más co-monómero(s), un catalizador de polimerización, opcionalmente un agente activante, y un diluyente;

- medios para alimentar el monómero y el diluyente en el reactor;

- medios para alimentar el catalizador de polimerización en el reactor;

20 - opcionalmente medios para alimentar un agente activante en el reactor; y

- una bomba adecuada para mantener la suspensión polimérica en circulación en dicho reactor,

en el que dicha bomba es una bomba axial con una hélice que consiste en 6 palas y en el que dicha bomba está fijada sobre un bastidor soportado por un muelle.

25 A continuación se describe adicionalmente la presente invención. En los siguientes párrafos, se definen con mayor detalle diferentes aspectos de la invención. Cada aspecto definido de esta forma se puede combinar con cualquier otro aspecto o aspectos a menos que se indique claramente lo contrario. En particular, cualquier característica señalada como preferida o ventajosa se puede combinar con cualquier otra característica o características señaladas como preferidas o ventajosas. La descripción se proporciona solo a modo de ejemplo y no limita la invención. Los números de referencia se refieren a las figuras adjuntas.

### 30 **Breve descripción de las figuras**

La Figura 1 ilustra esquemáticamente los detalles de una bomba con un bastidor soportado por un muelle de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 2 ilustra esquemáticamente un doble reactor en bucle con dos reactores en bucle conectados en serie con una bomba de acuerdo con una realización de la presente invención.

35 La Figura 3 representa un gráfico que muestra el consumo de energía de una bomba de 4 palas (lado izquierdo) y una bomba de acuerdo con una realización de la invención (lado derecho).

### **Descripción detallada de la invención**

40 Antes de describir el presente procedimiento y los productos de la invención, se debe entender que la presente invención no está limitada a los procedimientos, componentes, productos o combinaciones particulares descritos, puesto que dichos procedimientos, componentes, productos y combinaciones naturalmente pueden variar. También se debe entender que la terminología utilizada en el presente documento no se pretende que sea limitante, puesto que el alcance de la presente invención solo estará limitado por las reivindicaciones adjuntas.

Como se emplea en el presente documento, las formas en singular "un", "una", "el" y "la" incluyen tanto los referentes en singular como en plural, a menos que el contexto indique claramente otra cosa.

45 Los términos "que comprende", "comprende" y "comprendido por" tal y como se utilizan en el presente documento son sinónimos de "que incluye", "incluye" o "que contiene", "contiene", y son inclusivos o no limitados y no excluyen otros miembros, elementos o etapas metodológicas no mencionados. Se entenderá que los términos "que comprende", "comprende" y "comprendido por" tal y como se utilizan en el presente documento comprenden los términos "que consta de", "consiste en" y "consta de".

50 La mención de intervalos numéricos por sus extremos incluye todos los números y fracciones contenidos dentro de los respectivos intervalos, así como los extremos mencionados.

El término "aproximadamente" como se emplea en el presente documento cuando se refiere a un valor medible tal como un parámetro, una cantidad, un intervalo temporal, y similar, se pretende que englobe variaciones del  $\pm 10\%$  o inferior, preferentemente del  $\pm 5\%$  o inferior, más preferentemente del  $\pm 1\%$  o inferior, e incluso más preferentemente del  $\pm 0,1\%$  o inferior de y desde el valor especificado, en la medida en que dichas variaciones son adecuadas para su utilización en la invención descrita. Se debe entender que también se describe específica, y preferentemente, el propio valor al cual se refiere el modificador "aproximadamente".

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

A menos que se defina otra cosa, todos los términos utilizados en la descripción de la invención, incluyendo términos técnicos y científicos, tienen los significados entendidos normalmente por la persona con conocimientos ordinarios en la materia a la que pertenece esta invención. A modo de orientación adicional, se incluyen definiciones de los términos para entender mejor las enseñanzas de la presente invención.

En los siguientes párrafos se definen con mayor detalle diferentes aspectos de la invención. Cada aspecto definido de esta forma se puede combinar con cualquier otro aspecto o aspectos a menos que se indique claramente lo contrario. En particular, cualquier característica señalada como preferida o ventajosa se puede combinar con cualquier otra característica o características señaladas como preferidas o ventajosas.

Las referencias a lo largo de esta memoria descriptiva a "una realización" significan que un aspecto, estructura o característica particular descrita en relación con la realización se incluye en al menos una realización de la presente invención. Así, la aparición de la frase en una realización en situaciones a lo largo de esta memoria descriptiva no necesariamente se refieren todas a la misma realización, pero es una posibilidad. Además, los aspectos, estructuras o características particulares se pueden combinar de forma adecuada, como será evidente para la persona experta en la materia a partir de esa descripción, en una o más realizaciones. Además, aunque algunas de las realizaciones descritas en el presente documento incluyen algunos pero no todos los aspectos incluidos en otras realizaciones, está previsto que estén dentro del alcance de la invención combinaciones de aspectos de diferentes realizaciones, y forman realizaciones diferentes, como comprenderán aquellos expertos en la materia. Por ejemplo, en las siguientes reivindicaciones se puede utilizar cualquiera de las realizaciones reivindicadas en cualquier combinación.

De acuerdo con la invención, se utiliza una bomba axial para hacer circular una suspensión de polimerización de olefina, preferentemente una suspensión de polimerización de etileno que comprende un monómero de etileno, un diluyente y un catalizador de polimerización a través de un reactor en bucle para la producción de una olefina tal como, preferentemente polietileno, en el que dicha bomba comprende una hélice que consiste en 6 palas y en el que dicha bomba está fijada sobre un bastidor soportado por un muelle. En una realización dichas palas están fabricadas de acero inoxidable.

Como se emplea en el presente documento, el término "bomba axial" o "bomba de flujo axial" se refiere a una bomba de circulación impulsora (o propulsora) que comprende una hélice que está fijada sobre un eje rotor accionado directa o indirectamente (por ejemplo, mediante acoplamiento magnético) por un motor, preferentemente un motor eléctrico. Las bombas axiales permiten que el fluido entre axialmente en la hélice y descargan el fluido casi axialmente, haciendo circular el líquido en una dirección paralela al eje rotor.

De acuerdo con una realización dicha hélice está fijada a un eje rotor que está conectado a un motor. De acuerdo con una realización preferida de la invención, la hélice está fijada sobre un extremo del eje rotor dentro del tubo de un reactor de polimerización en bucle. Preferentemente, el eje rotor se extiende hacia fuera, a través de la pared del tubo del reactor de polimerización en bucle, donde está conectado al motor en el otro extremo del eje. Preferentemente, el eje consta de una biela recta, preferentemente con una orientación rígida y directa. Preferentemente, el eje de la bomba está al menos parcialmente rodeado por un manguito. Preferentemente, el manguito está conectado al reactor. Preferentemente, el manguito está conectado a la pared interna del reactor en el extremo de la hélice. Preferentemente, el manguito está conectado a la pared del reactor en una posición en la que el eje se extiende hacia fuera a través de la pared del reactor. Preferentemente, el eje y el manguito aseguran un alineamiento óptimo del motor, la hélice y el reactor, y evita el movimiento relativo entre el motor, la hélice y el reactor.

Como se emplea en el presente documento, el término "pala" se refiere a un aspa o paleta de la hélice. Una pala es una lámina unida radialmente a un tambor, cilindro o eje rotatorio. De acuerdo con la invención, 6 palas están unidas al eje rotatorio (es decir, el eje rotor o eje impulsor) para formar colectivamente la hélice, que mueve un fluido por rotación. Las palas pueden estar fijadas directamente sobre el eje o como alternativa se pueden fijar sobre un cubo, que se coloca sobre el eje. La hélice, el eje y el motor son los componentes de la bomba.

En una realización preferida, las palas de dicha hélice tienen un ángulo de la pala comprendido entre  $24^\circ$  y  $26^\circ$ , más preferentemente entre  $24,5^\circ$  y  $25,5^\circ$ , y lo más preferentemente de  $25^\circ$  aproximadamente. Como se emplea en el presente documento, el término "ángulo de la pala" se refiere al ángulo que forma la cuerda de la pala con el plano rotacional de la hélice (en la dirección de rotación) y se expresa en grados, por lo que la cuerda es una línea recta que conecta los bordes de ataque y de salida de la pala, con lo que los bordes de ataque y de salida de una pala son respectivamente el anverso y el reverso de la pala en la dirección del movimiento. El ángulo de la pala también

se denomina ángulo de ataque o ángulo de paso.

Preferentemente, la bomba de la invención funciona a una velocidad, o la velocidad operativa durante la reacción o el procedimiento de polimerización, está comprendida entre 1450 rpm (rotaciones por minuto) y 1520 rpm, más preferentemente entre 1470 rpm y 1500 rpm, y lo más preferentemente entre 1480 rpm y 1490 rpm, por ejemplo, 1485 rpm.

El diámetro de la hélice preferentemente es superior al 70% e inferior al 100% del diámetro interno del tubo de dicho reactor en bucle, más preferentemente superior al 80% e inferior al 100%, y lo más preferentemente superior al 90% e inferior al 100%. Como se emplea en el presente documento, el término "diámetro interno del tubo" significa el diámetro del tubo que está limitado por la superficie interna del tubo. Es el diámetro total del tubo (o la distancia entre las secciones opuestas de la pared externa del tubo) menos dos veces el grosor de la pared del tubo.

Preferentemente, la hélice de dicha bomba está situada en el interior del tubo de un reactor en bucle, más preferentemente justo antes de un codo del tubo, es decir, aguas arriba de un codo, en relación a la dirección del flujo.

Preferentemente, las palas y/o el cubo, y/o el eje están fabricados de acero inoxidable, denominado como alternativa acero resistente a la corrosión.

De acuerdo con la invención la bomba está fijada sobre un bastidor soportado por un muelle. En una realización, dicho bastidor soportado por un muelle está firmemente sujeto a tierra. Preferentemente, el bastidor soportado por un muelle comprende uno o más muelles, uno o más bastidores, una o más conexiones al reactor y una o más conexiones a la bomba (preferentemente al motor de la bomba). Preferentemente, la conexión al reactor y a la bomba es rígida. Preferentemente, los muelles están situados debajo del bastidor. Preferentemente, los muelles soportan el bastidor de forma ajustable permitiendo su alineamiento con la estructura subyacente, por ejemplo el suelo. Preferentemente, el bastidor soportado por el muelle alinea la bomba con la trayectoria del reactor en circunstancias variables, por ejemplo el peso del reactor, el peso de la bomba y/o la variación de temperatura en el reactor o la bomba y/o evita un cambio en la orientación física.

La presente invención se refiere a la producción de polietileno. Como se emplea en el presente documento, el término "polietileno particulado" se refiere a partículas o gránulos de polietileno.

Preferentemente, la presente invención se refiere a la producción de un producto monomodal o multimodal tal como polietileno bimodal. Como se emplea en el presente documento, "polietileno multimodal" y "polietileno bimodal" significa polietileno que consta de diferentes fracciones de polietileno, con diferentes propiedades físico-químicas y/o mecánicas. A modo de ejemplo, y sin limitación, una composición de polietileno bimodal puede comprender dos fracciones de polietileno con pesos moleculares, índices de flujo fundido y/o densidad media o promedio diferentes.

Preferentemente, dicho polietileno presenta un diámetro mediano de partícula ( $d_{50}$ ) comprendido entre 10 y 400  $\mu\text{m}$ , más preferentemente entre 50 y 300  $\mu\text{m}$ , y lo más preferentemente de 200  $\mu\text{m}$  aproximadamente. El  $d_{50}$  generalmente se mide mediante análisis de difracción de láser en un analizador de tipo Malvern después de haber puesto las partículas en suspensión en un disolvente como por ejemplo ciclohexano y se define como el tamaño de partícula para el que el cincuenta por ciento en volumen de las partículas tiene un tamaño inferior que el  $d_{50}$ .

En una realización, la densidad de dicho polietileno está comprendida entre 0,900  $\text{g/cm}^3$  y 0,975  $\text{g/cm}^3$ , más preferentemente entre 0,925  $\text{g/cm}^3$  y 0,950  $\text{g/cm}^3$ .

El polietileno se produce a partir de una suspensión de polimerización de etileno. Tal como se emplea en el presente documento, el término "suspensión de polimerización de etileno" se refiere a una composición que comprende un monómero de etileno, partículas sólidas de catalizador, es decir, un catalizador sólido o particulado, y un diluyente. Las partículas sólidas se pueden suspender en el diluyente. En la presente invención esto es especialmente aplicable a partículas sólidas de catalizador de polimerización de etileno en un diluyente. Por lo tanto, en una realización, la suspensión de polimerización de etileno se refiere a una mezcla de homo-polimerización de monómero de etileno en polietileno.

En una realización, dicha suspensión de polimerización de etileno comprende adicionalmente uno o más co-monómeros. Tal como se emplea en el presente documento, el término "co-monómero" se refiere a co-monómeros que son adecuados para su polimerización con monómeros de etileno. Los co-monómeros pueden comprender, pero no están limitados a alfa-olefinas  $\text{C}_3\text{-C}_{20}$  alifáticas. Ejemplos de alfa-olefinas  $\text{C}_3\text{-C}_{20}$  alifáticas adecuadas incluyen propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno. Por tanto, en una realización, la suspensión de polimerización de etileno se refiere a una mezcla para la copolimerización del monómero y el co-monómero de etileno.

Los diluyentes que son adecuados para su utilización de acuerdo con la presente invención son preferentemente diluyentes líquidos que pueden comprender, pero no están limitados a diluyentes hidrocarbonados tales como disolventes hidrocarbonados alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, o versiones halogenados de dichos disolventes. Los diluyentes preferidos son hidrocarburos saturados  $\text{C}_{12}$  o inferior de cadena lineal o ramificada, hidrocarburos

saturados alicíclicos o aromáticos C<sub>5</sub> a C<sub>9</sub> o hidrocarburos halogenados C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>. Ejemplos ilustrativos no limitantes de diluyentes son el butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, metilciclopentano, metilciclohexano, isooctano, benceno, tolueno, xileno, cloroformo, clorobenzenos, tetracloroetileno, dicloroetano y tricloroetano. En una realización preferida de la presente invención dicho diluyente es isobutano. Sin embargo, debe quedar claro tras la lectura de la presente invención que también se pueden aplicar otros diluyentes de acuerdo con la presente invención.

Preferentemente, el catalizador de polimerización comprende un catalizador seleccionado del grupo que consiste en catalizadores de metaloceno, catalizadores de Ziegler-Natta y catalizadores de cromo, estando inmovilizado dicho catalizador sobre un soporte sólido inerte. Con el término "partículas sólidas" se quiere decir un sólido suministrado en forma de colección de partículas, tal como por ejemplo un polvo o un granulado. En la presente invención esto es especialmente aplicable a un catalizador dispuesto sobre un vehículo o soporte. El soporte es preferentemente un soporte de sílice (Si). El catalizador de polimerización preferentemente tiene un diámetro medio de partícula (d<sub>50</sub>) comprendido entre 1 μm y 100 μm, más preferentemente entre 5 μm y 50 μm, y lo más preferentemente de 40 μm aproximadamente.

Como se emplea en el presente documento, el "catalizador" se refiere a una sustancia que provoca un cambio en la velocidad de una reacción de polimerización sin que dicho catalizador se consuma en la reacción. En la presente invención esto es especialmente aplicable a los catalizadores adecuados para la polimerización de etileno en polietileno. Estos catalizadores se denominarán catalizadores de polimerización de etileno o catalizadores de polimerización. En la presente invención esto es especialmente aplicable a catalizadores de polimerización de etileno tales como catalizadores de metaloceno, catalizadores de cromo y/o catalizadores de Ziegler-Natta. Preferentemente, dicho catalizador de polimerización comprende un catalizador seleccionado del grupo que consiste en catalizadores de metaloceno, catalizadores de Ziegler-Natta y catalizadores de cromo, estando inmovilizado dicho catalizador sobre un soporte sólido inerte.

En una realización preferida de la presente invención, dicho catalizador es un catalizador de metaloceno. El término "catalizador de metaloceno" se emplea en el presente documento para describir cualquier complejo de metales de transición que consta de átomos metálicos unidos a uno o más ligandos. Los catalizadores de metaloceno son compuestos de los metales de transición del Grupo IV de la Tabla Periódica tales como titanio, circonio, hafnio, etc., y tienen una estructura coordinada con un compuesto metálico y ligandos constituidos por uno o dos grupos de ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo o sus derivados. La utilización de catalizadores de metaloceno en la polimerización de polietileno presenta varias ventajas. Los catalizadores de metaloceno tienen una alta actividad y son capaces de generar polímeros con propiedades físicas mejoradas. La clave de los metalocenos es la estructura del complejo. La estructura y la geometría del metaloceno se pueden variar para adaptarse a las necesidades específicas del productor en función del polímero deseado. Los metalocenos comprenden un sitio único para un metal, que permite un mayor control en la ramificación y en la distribución del peso molecular del polímero. Los monómeros se insertan entre el metal y la cadena en crecimiento del polímero.

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



o



en las que los metalocenos de acuerdo con la fórmula (I) son metalocenos sin grupos puente y los metalocenos de acuerdo con la fórmula (II) son metalocenos con grupos puente; en el que dicho metaloceno de acuerdo con la fórmula (I) o (II) tiene dos Ar unidos a M que pueden ser iguales o diferentes entre sí;

en las que Ar es un anillo, un grupo, o un resto aromático y en el que cada Ar se selecciona independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo, en el que cada uno de dichos grupos puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en halógeno, un hidrosililo, un grupo SiR<sub>3</sub> en el que R 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 opcionalmente uno o más átomos seleccionados del grupo que consiste en B, Si, S, O, F, Cl y P;

en las que M es un metal M de transición seleccionado del grupo que consiste en titanio, circonio, hafnio y vanadio; y preferentemente es circonio;

en las que cada Q se selecciona independientemente del grupo que consiste en halógeno; un hidrocarboxi 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 opcionalmente uno o más átomos seleccionados del grupo que consiste en B, Si, S, O, F, Cl y P, y

en la que R'' es un grupo o resto divalente que une mediante un puente los dos grupos Ar y seleccionado del grupo que consiste en un alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un germanio, un silicio, un siloxano, una alquilfosfina y una amina, y en el que dicho R'' está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en halógeno, un hidrosililo, un grupo SiR<sub>3</sub> en el que R 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

opcionalmente contiene uno o más átomos seleccionados del grupo que consiste en B, Si, S, O, F, Cl y P.

El término "hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono" como se emplea en el presente documento está previsto que se refiera a un resto seleccionado del grupo que consiste en un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>; cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>; alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> y arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, lineales o ramificados, o cualquiera de sus combinaciones. Son ejemplos de grupos hidrocarbilo metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, isoamilo, hexilo, isobutilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, cetilo, 2-etilhexilo, y fenilo. Los ejemplos de átomos de halógeno incluyen cloro, bromo, flúor y yodo y de estos átomos de halógeno, se prefieren el flúor y el cloro.

Los ejemplos ilustrativos de catalizadores de metaloceno comprenden, pero no están limitados a dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio (Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>), dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio (Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>), dicloruro de bis(ciclopentadienil)hafnio (Cp<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>); dicloruro de bis(tetrahidroindenil)circonio, dicloruro de bis(indenil)circonio, 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 dimetilmtilen[1-(4-*terc*-butil-2-metil-ciclopentadienil)](fluoren-9-il)circonio.

Los catalizadores se pueden proporcionar sobre un soporte sólido. El soporte debe ser un sólido inerte, que sea químicamente no reactivo con cualquiera de los componentes del catalizador de metaloceno convencional. El soporte o vehículo es un sólido inerte orgánico o inorgánico, que es químicamente no reactivo con cualquiera de los componentes del catalizador de metaloceno convencional. Los materiales de soporte adecuados para el catalizador soportado 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 metálicos del Grupo 2 o 13, tales como óxidos mixtos de sílice-magnesia y sílice-alúmina. Se prefieren óxidos de sílice, alúmina, y óxidos mixtos de sílice y uno o más óxidos metálicos del Grupo 2 o 13. Ejemplos preferidos de tales óxidos mixtos son los de sílice-alúmina. Los más preferidos son los de sílice. La sílice puede estar en forma granular, aglomerada, pirógena o de otro tipo. El soporte es preferentemente 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 preferida, el catalizador de polimerización aplicado en el presente procedimiento de polimerización es un catalizador de metaloceno-alumoxano constituido por un metaloceno y un alumoxano que están unidos en un soporte de sílice poroso.

En otra realización de la presente invención, dicho catalizador es un catalizador de cromo. El término "catalizadores de cromo" se refiere a catalizadores obtenidos mediante la deposición de óxido de cromo sobre un soporte, por ejemplo, un soporte de sílice o aluminio. Los ejemplos ilustrativos de catalizadores de cromo comprenden, pero no están limitados a, CrSiO<sub>2</sub> o CrAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En otras realizaciones de la presente invención, dicho catalizador es un catalizador de Ziegler-Natta. El término "catalizador de Ziegler-Natta" o "catalizador ZN" se refiere a catalizadores que presentan la fórmula general M<sup>1</sup>X<sub>v</sub>, en la que M<sup>1</sup> es un metal de transición seleccionado del grupo IV a VII, en el que X es un halógeno, y en el que v es la valencia del metal. Preferentemente, M<sup>1</sup> es un metal del grupo IV, grupo V o grupo VI, más preferentemente titanio, cromo o vanadio y lo más preferentemente titanio. Preferentemente, X es cloro o bromo, y lo más preferentemente, cloro. Los ejemplos ilustrativos de compuestos de metales de transición comprenden pero no están limitados a TiCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>. Catalizadores de ZN adecuados para su utilización en la invención se describen en los documentos US-6.930.071 y US-6.864.207, que se incorporan en la presente memoria por referencia.

En otra realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir poliolefinas tales como polietileno en un reactor en bucle, que comprende las etapas de:

(a) alimentar un monómero de olefina, tal como un monómero de etileno, un diluyente, y al menos un catalizador de polimerización a dicho reactor en bucle para producir una suspensión de polimerización;

(b) polimerizar dicho etileno en dicho reactor en bucle para producir una poliolefina tal como polietileno;

en el que dicha suspensión se hace circular a través de dicho reactor en bucle por medio de una bomba axial que comprende una hélice que consiste en 6 palas, en el que dicha bomba está fijada a un bastidor soportado por un muelle.

En una realización preferida, adicionalmente se introducen uno o más co-monómeros en el reactor en bucle para la producción de copolímeros de polietileno. En otra realización preferida, adicionalmente se introduce hidrógeno en el reactor en bucle.

Preferentemente, la suspensión de polimerización se hace circular a un caudal (es decir, el caudal volumétrico o caudal fluido) comprendido entre 4500 m<sup>3</sup>/h y 6000 m<sup>3</sup>/h, más preferentemente entre 5000 m<sup>3</sup>/h y 5500 m<sup>3</sup>/h, y lo más preferentemente de 5250 m<sup>3</sup>/h aproximadamente.

En una realización adicional, el reactor en bucle tiene una presión comprendida entre 35 barg (equivalente a 36 bar,

donde barg se define como bar + 1) (3,6 MPa) y 65 barg (equivalente a 66 bar) (6,6 MPa), más preferentemente entre 40 barg (4,1 MPa) y 50 barg (5,1 MPa), lo más preferentemente entre 40 barg (4,1 MPa) y 45 barg (4,6 MPa), por ejemplo de 42 barg (4,3 MPa) aproximadamente. En una realización adicional, la presión en dicho reactor en bucle durante el funcionamiento es de al menos 40 barg (4,1 MPa). Como se emplea en el presente documento, el término "barg" se refiere a "bar manométrico" o "presión manométrica". El barg está referenciado a cero frente a la presión ambiente del aire, de manera que es igual a la presión absoluta menos la presión atmosférica. 1 barg es equivalente a 2 bar.

Un aspecto adicional de la invención se refiere a un reactor en bucle para la producción de poliolefinas tales como polietileno, comprendiendo dicho reactor una bomba axial con una hélice que comprende 6 palas para la circulación de la suspensión de polimerización de etileno, en el que dicha bomba está fijada a un bastidor soportado por un muelle. En una realización preferida, dichas palas son de acero inoxidable.

Como se emplea en el presente documento, el término "reactor en bucle" se refiere a un reactor de polimerización tubular en circuito cerrado para la producción de polietileno. Estos reactores consisten en una tubería larga dispuesta en dos bucles. Los reactores en bucle son conocidos de forma general en la técnica. Los reactores en bucle como los descritos en el presente documento son reactores llenos de líquido y están esencialmente libres de fase gaseosa durante su funcionamiento.

Específicamente, la invención se refiere a un reactor en bucle para la producción de poliolefinas tales como polietileno, comprendiendo dicho reactor

- una pluralidad de tuberías interconectadas que definen una trayectoria del flujo para una suspensión de polimerización, comprendiendo dicha suspensión de polimerización un monómero de etileno, opcionalmente uno o más co-monómero(s), un catalizador de polimerización, opcionalmente un agente activante, y un diluyente;
- medios para alimentar el monómero y el diluyente en el reactor;
- medios para alimentar el catalizador de polimerización en el reactor;
- opcionalmente medios para alimentar un agente activante en el reactor; y
- una bomba adecuada para mantener la suspensión polimérica en circulación en dicho reactor,

en el que dicha bomba es una bomba axial con una hélice que consiste en 6 palas y en el que dicha bomba está fijada sobre un bastidor soportado por un muelle.

En una realización, dicho reactor en bucle tiene un tubo de un diámetro comprendido entre 0,3 y 0,7 m, preferentemente comprendido entre 0,4 y 0,6 m aproximadamente, más preferentemente entre 0,45 m y 0,55 m, y lo más preferentemente de 0,5 m aproximadamente.

Preferentemente, el reactor en bucle tiene una trayectoria lineal comprendida entre 80 y 140 m, más preferentemente entre 95 y 125 m, y lo más preferentemente de 110 m aproximadamente. Como se emplea en el presente documento, el término "trayectoria lineal" o "trayectoria del flujo lineal" significa la longitud total del tubo del reactor en bucle medido a lo largo del eje central del tubo. Como tal, se refiere a la distancia recorrida por un fluido, en particular por una suspensión de polimerización, cuando se hace circular entre dos pasos consecutivos de cualquier punto dado del reactor.

La Figura 1 ilustra esquemáticamente parte de un reactor de polimerización con una bomba y un bastidor soportado por un muelle de acuerdo con una realización de la presente invención. La bomba 101 comprende un motor 102 conectado con un eje a seis palas 103 impulsoras que están situadas en la tubería del reactor 104. El bastidor 122 soportado por un muelle comprende los muelles 122-1, un bastidor 122-2, una conexión 122-3 al reactor y una conexión 122-4 al motor. Los muelles 122-1 están situados por debajo del bastidor 122-2 y están conectados a la parte inferior del bastidor 122-2 y al suelo.

La Figura 2 muestra un reactor de polimerización preferido de acuerdo con una realización de la presente invención con dos reactores 100, 116 en bucle simples, que están interconectados en serie. Ambos reactores 100, 116 consisten en una pluralidad de tuberías 104 interconectadas. Las secciones verticales de los segmentos de las tuberías 104 preferentemente están provistas de camisas 105 calefactables. Los reactivos se introducen en los reactores 100 mediante la línea 107. El catalizador y opcionalmente el agente de activación se pueden alimentar en uno o ambos reactores 100 y 116 por medio del conducto 106. La suspensión de polimerización se hace circular direccionalmente a través de los reactores en bucle 100, 116 como se ilustra mediante las flechas 108 en la trayectoria del reactor por medio de una o más bombas, tal como una bomba 101 de flujo axial. La bomba 101 puede estar impulsada por un motor 102 eléctrico. La bomba 101 puede estar provista de un conjunto de palas impulsoras 103 rotatorias. El bastidor 122 soportado por un muelle comprende los muelles 122-1, un bastidor 122-2, una conexión 122-3 al reactor y una conexión 122-4 al motor. Los muelles 122-1 están situados bajo el bastidor 122-2 y están conectados a la parte inferior del bastidor 122-2. Los reactores 100, 116 están provistos adicionalmente de uno o más brazos 109 de sedimentación conectados a las tuberías 104 de los reactores 100, 116. Los brazos 109

- de sedimentación preferentemente están provistos de una válvula 110 de aislamiento. Además, los brazos de sedimentación pueden estar provistos de salidas del producto o válvulas 111 de descarga o pueden estar en comunicación directa con la sección aguas abajo. Aguas abajo, a la salida del brazo 109 de sedimentación del reactor 100, se proporciona una línea de transferencia 112 que permite la transferencia de la suspensión polimérica sedimentada en los brazos 109 de sedimentación al otro reactor 116 a través de una válvula 115 de pistón. A lo largo de la línea 112 de transferencia, una válvula 114 de tres vías puede desviar el flujo hacia una zona de recuperación del producto si el reactor en bucle múltiple se tiene que usar en una configuración en paralelo. La suspensión polimérica sedimentada en los brazos 109 de sedimentación del reactor 116 se puede extraer por medio de una o más líneas 113 de recuperación del producto, por ejemplo, hacia una zona de recuperación del producto.
- 10 A continuación se ilustra la invención mediante el siguiente ejemplo no limitante.

**Ejemplo**

- En este ejemplo, dos reactores conectados en serie por ejemplo como se ilustra en la Figura 2 se equiparon con dos bombas convencionales, cada una con una hélice de aluminio de cuatro palas y un bastidor soportado por un muelle. Se preparó polietileno bimodal en el doble reactor en bucle en presencia de un catalizador de metaloceno particulado con un tamaño de partícula de 40  $\mu$ m aproximadamente.

- A continuación, el reactor se cerró y las bombas de ambos reactores se sustituyeron con bombas que tienen hélices de seis palas y un bastidor soportado por un muelle de acuerdo con una realización de la invención. Las bombas se fijaron a 1485 rpm, el ángulo de la pala era de 25° aproximadamente, el tamaño de la pala era del 95% aproximadamente del diámetro interno del tubo y el caudal de la suspensión era de 5250 m<sup>3</sup>/h aproximadamente. En ambos experimentos, la presión en el reactor se mantuvo a 42 barg, la extensión de la trayectoria del reactor fue de aproximadamente 110 m, y el diámetro interno del tubo era de 0,5 m aproximadamente. Se preparó polietileno bimodal en un doble reactor en bucle en presencia de un catalizador de polimerización particulado con un tamaño de partícula de 40  $\mu$ m aproximadamente.

- Sorprendentemente, aunque el polietileno producido era de una alta calidad comparable con una densidad de aproximadamente 0,9235 g/cm<sup>3</sup>, se encontró que la sustitución de la bomba de cuatro palas por la bomba de seis palas de acuerdo con la invención para hacer circular esta mezcla compleja en suspensión, produjo un consumo de energía aproximadamente un 20% inferior en comparación con la reacción de polimerización en la que se utilizaron bombas normales de 4 palas. La Figura 3 muestra el consumo de energía (en kW en el eje Y) a lo largo del tiempo (en meses sobre el eje X) antes (lado izquierdo) y después (lado derecho) de la instalación de la hélice de seis palas de acuerdo con la invención. Las líneas diagonales indican el cierre del reactor.

- Después de la sustitución, se observó una reducción en el consumo de energía del 20% (como promedio). La línea superior es el consumo de energía de la bomba en el primer reactor. La línea inferior es el consumo de energía de la bomba en el segundo reactor. Se debe entender que el consumo de energía de la bomba es diferente en ambos reactores debido a las diferentes condiciones en cada uno. Se puede concluir que la presente invención permite la preparación de polietileno de elevada calidad a partir de mezclas complejas en suspensión mientras que al mismo tiempo da lugar a un menor consumo de energía.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Uso de una bomba axial para hacer circular una suspensión de polimerización de olefina que comprende un monómero de olefina, un diluyente y un catalizador de polimerización a través de un reactor en bucle para la producción de poliolefina, en el que dicha bomba comprende una hélice que consiste en 6 palas y en el que dicha bomba está fijada sobre un bastidor soportado por un muelle.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichas palas presentan un ángulo de la pala comprendido entre 24° y 26°.
3. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que dichas palas están fabricadas de acero inoxidable.
4. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicha poliolefina es polietileno.
- 10 5. Procedimiento para producir una poliolefina en un reactor en bucle, que comprende las etapas de:
- (a) alimentar un monómero de olefina, un diluyente, y al menos un catalizador de polimerización a dicho reactor en bucle para producir una suspensión de polimerización;
- (b) polimerizar dicho etileno en dicho reactor en bucle para producir una poliolefina;
- 15 en el que dicha suspensión se hace circular a través de dicho reactor en bucle por medio de una bomba axial que comprende una hélice que consiste en 6 palas y en el que dicha bomba está fijada a un bastidor soportado por un muelle.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que dichas palas tienen un ángulo de la pala comprendido entre 24° y 26°.
- 20 7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 5 o 6, en el que dichas palas están fabricadas de acero inoxidable.
8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el que dicha poliolefina es polietileno.
9. Reactor (100, 116) en bucle para la producción de una poliolefina, en el que dicho reactor (100, 116) comprende
- 25 - una pluralidad de tuberías (104) interconectadas que definen una trayectoria del flujo para una suspensión de polimerización, comprendiendo dicha suspensión de polimerización un monómero de olefina, opcionalmente uno o más co-monómero(s), un catalizador de polimerización, opcionalmente un agente activante, y un diluyente;
- medios (107) para alimentar el monómero y el diluyente en el reactor;
- medios (106) para alimentar el catalizador de polimerización en el reactor;
- opcionalmente medios (106) para alimentar un agente activante en el reactor; y
- una bomba (101) adecuada para mantener la suspensión polimérica en circulación en dicho reactor (100, 116),
- 30 en el que dicha bomba (101) es una bomba axial con una hélice (103) que consiste en 6 palas y en el que dicha bomba (101) está fijada sobre un bastidor (122) soportado por un muelle.
10. Reactor en bucle de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dichas palas tienen un ángulo de la pala comprendido entre 24° y 26°.
- 35 11. Reactor en bucle de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 10, en el que dichas palas están fabricadas de acero inoxidable.
12. Reactor en bucle de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que dicho reactor comprende polietileno.

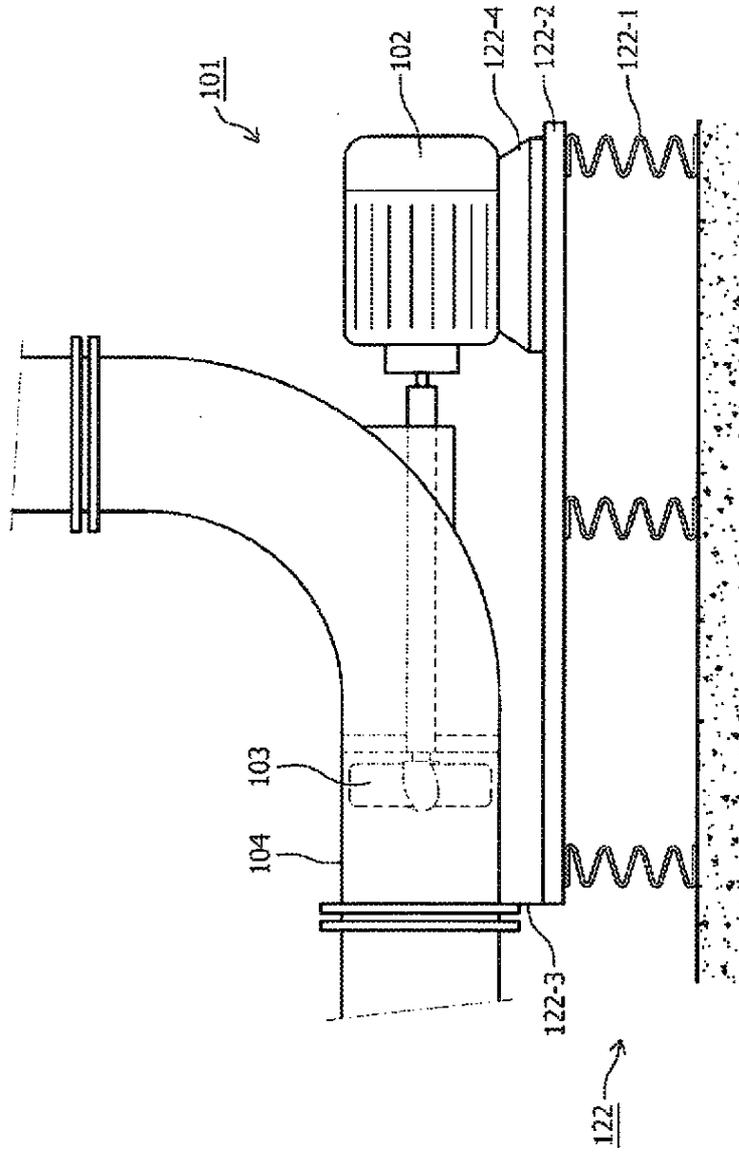


FIG. 1

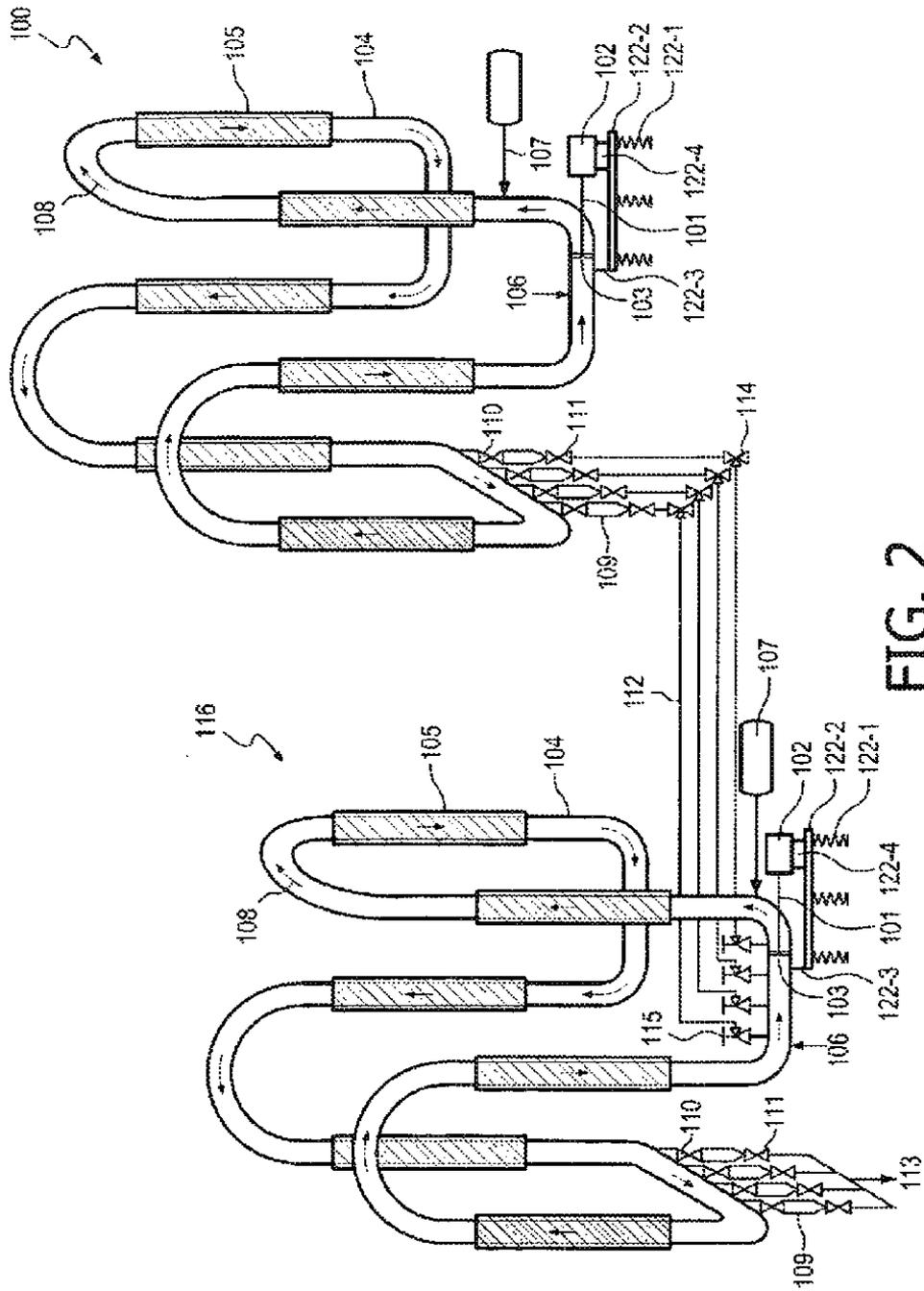


FIG. 2

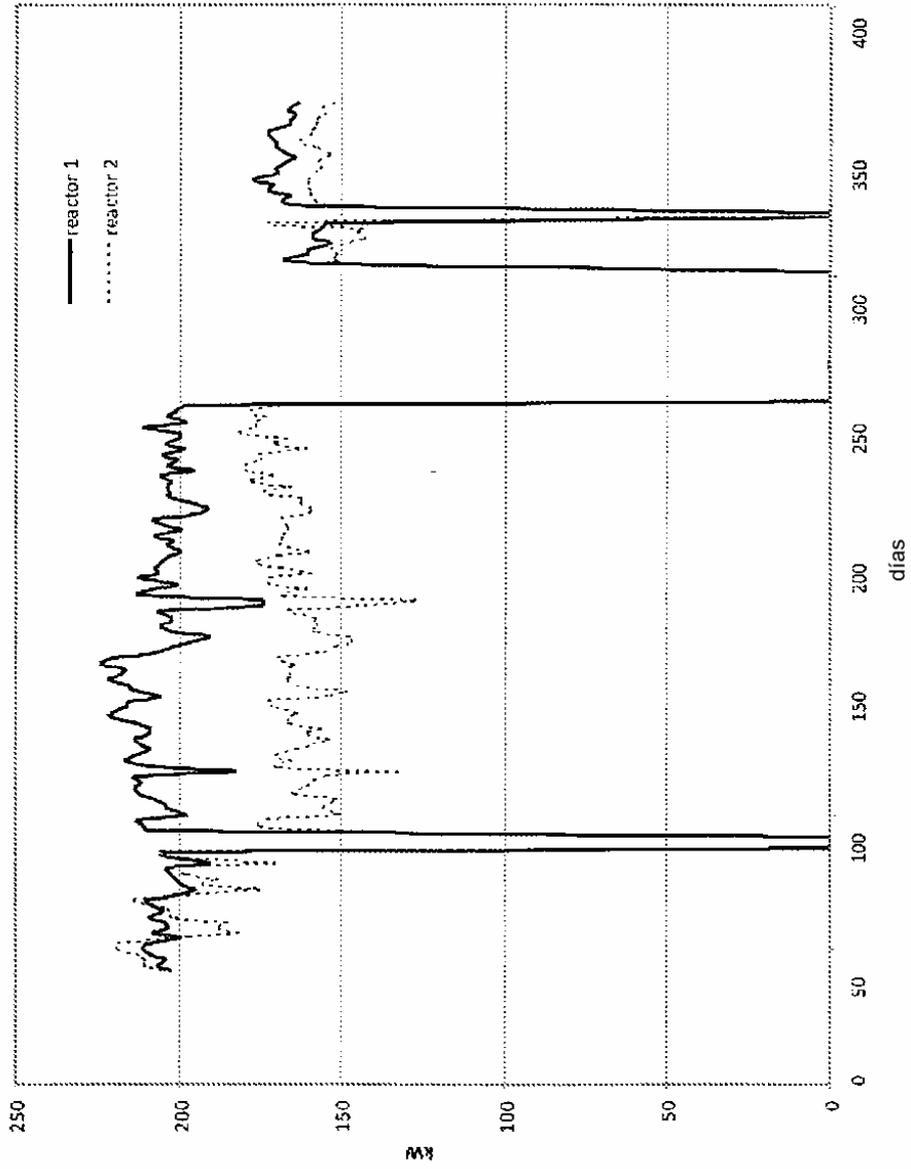


FIG. 3