

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 404 288**

51 Int. Cl.:

C08F 2/14 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2007 E 07727516 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2013 EP 1999161**

54 Título: **Procedimiento de polimerización en suspensión de etileno en presencia de una baja cantidad de captador**

30 Prioridad:

30.03.2006 EP 06112030

29.09.2006 EP 06121494

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

27.05.2013

73 Titular/es:

**TOTAL PETROCHEMICALS & RESEARCH FELUY
(100.0%)
ZONE INDUSTRIELLE C
7181 Seneffe , BE**

72 Inventor/es:

**MISERQUE, OLIVIER;
SLAWINSKI, MARTINE;
SIRAUX, DANIEL y
BRUSSELLE, ALAIN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 404 288 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de polimerización en suspensión de etileno en presencia de una baja cantidad de captador

La presente invención se refiere a un procedimiento de polimerización de etileno usando un catalizador de tipo metaloceno.

5 Los procedimientos de polimerización de olefinas son bien conocidos. Entre los procedimientos, se practica ampliamente la polimerización en suspensión, en suspensión en un disolvente. En dicho procedimiento de polimerización, se alimentan a un reactor, monómero, diluyente, catalizador, co-catalizador y, opcionalmente, comonómero e hidrógeno, donde el monómero es polimerizado. Generalmente, se añade al reactor un componente que actúa como un captador de agua, oxígeno y otras impurezas, que pueden estar presentes en el medio de polimerización. El diluyente no reacciona, pero se
10 usa, típicamente, para controlar la concentración de sólidos. Dicho procedimiento de polimerización se realiza, típicamente, en un reactor de tanque agitado, o en un reactor de bucle. Pueden usarse uno o más reactores. En dicho procedimiento, las partículas de polímero sólido se hacen crecer sobre pequeñas partículas de catalizador. El calor liberado de la polimerización es eliminado refrigerando las paredes del reactor.

15 Cuando se usa un catalizador de tipo metaloceno en el procedimiento de polimerización, se ha encontrado que, a escala industrial, aunque las partículas de polímero son insolubles o sustancialmente insolubles en el diluyente, el producto polimérico tiene cierta tendencia a depositarse en las paredes del reactor de polimerización. Esta denominada "formación de láminas" conduce a una reducción en la eficiencia de intercambio de calor entre la parte principal del reactor y el refrigerante alrededor del reactor. En algunos casos, esto conduce a un sobrecalentamiento del reactor, que puede causar la pérdida del control del reactor, forzando la parada del reactor para su limpieza.

20 Se han realizado intentos de evitar la acumulación de polímero sobre las paredes del reactor de polimerización durante la polimerización en suspensión, mediante la adición de un agente anti-incrustante en el medio de polimerización. Típicamente, el agente anti-incrustante actúa, por ejemplo, para hacer que el medio sea más conductor, impidiendo, de esta manera, en cierta medida, la formación de cargas electrostáticas, que es una de las causas de la acumulación de polímero sobre las paredes del reactor.

25 Sin embargo, ha habido algunos problemas asociados con dichos agentes, tales como por ejemplo, un aumento del consumo de catalizador debido a una pérdida de actividad en presencia del agente anti-incrustante, incluso a los bajos niveles usados, típicamente, en los procedimientos de polimerización.

30 El documento EP 0 781 300 se refiere a un procedimiento continuo para la polimerización de una o más olefinas utilizando un catalizador de metaloceno o un sistema catalizador en un procedimiento de polimerización de suspensión continua o de fase gaseosa. La invención se refiere, más particularmente, a un procedimiento de polimerización en fase gaseosa para la polimerización de una o más olefinas en presencia de un sistema catalizador de metaloceno en un reactor de lecho fluido en ausencia, o con una cantidad baja, de un captador. Se ejemplifica solo una polimerización en suspensión por lotes en presencia de trietilaluminio usado como captador. Sin embargo, el documento no enseña cómo evitar el ensuciamiento en un procedimiento de polimerización en suspensión.

35 El documento US 2005/0153830 se refiere a composiciones catalizadoras de polimerización de olefinas y procedimientos de polimerización y copolimerización de olefinas, incluyendo procedimientos de polimerización usando una composición catalizadora soportada. Este documento se refiere también a una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente y al menos un compuesto de organoaluminio.

40 El documento US N° 5.891.814 divulga un procedimiento de polimerización en suspensión o en fase gaseosa de propileno o etileno con un sistema catalizador que comprende dos metalocenos. El sistema catalizador puede ser combinado con uno o más aditivos, tales como captadores. Entre los captadores, se citan trietilaluminio, trimetilaluminio, triisobutilaluminio y tri-n-hexilaluminio.

45 El documento US 2005/0070675 se refiere a la polimerización de etileno y comonómeros opcionales usando un catalizador de metaloceno soportado, un activador de alumoxano y triisobutilaluminio.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para reducir la cantidad de formación de láminas que se produce en el reactor durante la polimerización en suspensión de etileno utilizando un catalizador de tipo metaloceno.

50 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de polimerización de etileno con una buena productividad.

Al menos uno de los objetos anteriores se consigue, al menos parcialmente, por medio de la invención.

En la presente invención, la formación de láminas en el reactor se evalúa midiendo la conductividad térmica de las paredes del reactor. Cuando la formación de láminas en las paredes del reactor aumenta, la conductividad térmica disminuye.

5 Los presentes inventores han encontrado un procedimiento de producción de polietileno que resuelve, al menos parcialmente, los problemas encontrados en la técnica anterior, comprendiendo el procedimiento polimerizar etileno solo o en combinación con uno o más comonómeros alfa-olefínicos en presencia de un catalizador de metaloceno soportado, un diluyente de polimerización y un captador representado por la fórmula AlR_x en la que cada R es el mismo o diferente y es un grupo alquilo, teniendo dicho grupo alquilo de 3 a 8 átomos de carbono, y x es 3, siendo introducido dicho captador en una cantidad de 5 a 40 ppm en peso en base a la cantidad total del diluyente y reactivos presentes.

10 En la presente invención, los reactivos son etileno, catalizador de metaloceno soportado, captador, comonómeros alfa-olefínicos e hidrógeno, y el diluyente es un diluyente de polimerización inerte, tal como por ejemplo, isobutano.

Preferentemente, los captadores son alquil aluminios, más preferentemente, trialquil aluminios tales como, pero sin limitarse a, tri-n-propilaluminio, tri-isopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-pentilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. El captador de trialquilaluminio más preferente es el triisobutilaluminio (TIBAL).

15 Preferentemente, el captador es introducido en una cantidad de 5, 10 ó 15 ppm en peso hasta 20, 25, 30, 35 ó 40 ppm en peso en base a la cantidad total de diluyente y reactivos presentes.

Como alternativa, la cantidad de captador introducido puede ser expresada en gramos por tonelada del total de diluyente y reactivos. Según esta alternativa, el captador es introducido en una cantidad de 5 g/tonelada a 40 g/tonelada en base a la cantidad total de diluyente y reactivos presentes.

20 Independientemente de cómo se exprese, este se obtiene más fácilmente en un procedimiento continuo mediante la introducción de 5 a 40 ppm (o g/ton) de captador en el diluyente y reactivos suministrados al reactor.

Preferentemente, el captador es introducido en una cantidad de 5, 10 ó 15 g/tonelada hasta 20, 25, 30, 35 ó 40 g/tonelada en base a la cantidad total de diluyente y reactivos presentes.

25 Sin desear estar ligado por una teoría, se cree que la formación de láminas en el reactor puede explicarse tal como se indica a continuación. En la salida del reactor, la suspensión de polímero y el captador se pasan desde el reactor a un tanque de evaporación instantánea a través de una línea de evaporación que es calentada con vapor de agua. Esta agua en la línea de vaporación reacciona con el captador para formar productos de reacción no deseados que conducen a la formación de, por ejemplo isobutilaluminóxano cuando se usa TIBAL como captador. El isobutilaluminóxano es suficientemente soluble para servir como un reactivo eficaz para eliminar el metaloceno de su soporte lo que conduce a un sitio activo de metaloceno homogéneo, que polimeriza el etileno en cualquier lugar en el medio de reacción, incluso en las paredes del reactor, lo que conduce a la formación de láminas en el reactor.

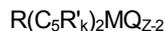
30 Los presentes inventores han encontrado, sorprendentemente, que mediante el uso de los captadores seleccionados en la presente invención, en la cantidad descrita anteriormente en la presente memoria, la formación de láminas en las paredes del reactor se reduce considerablemente o incluso se evita esencialmente mientras se mantiene la productividad del catalizador y las propiedades de la resina similares a las obtenidas por un procedimiento de polimerización equivalente en el que se usan las cantidades usuales de captador, comprendidas entre 60 y 100 ppm en peso en base a la cantidad total de diluyente y reactivos. Esto se encontró que no era obtenible mediante el uso de otros captadores diferentes a los seleccionados en la presente invención.

35 Otra ventaja del procedimiento de la invención se basa en el hecho de que incluso si la cantidad de captador se reduce considerablemente, las pequeñas variaciones de la concentración de captador no afectan a las propiedades de la resina final producida y la productividad del catalizador.

40 La presente invención difiere del documento EP 0 781 300 de la técnica anterior por una selección en el procedimiento de polimerización en suspensión, que se produce en presencia de captadores específicos presentes en una cantidad bien definida. Esto permite la consecución de una buena actividad del catalizador, que no siempre se observa cuando se usa trietilaluminio. El documento EP 0 781 300 no sugiere a una persona con conocimientos en la materia que seleccionando el captador como en la presente invención se obtenga una actividad catalítica similar o incluso mejor. De hecho, se ha observado que los presentes captadores usados con el catalizador de metaloceno, descritos en la invención, conducen a una actividad catalítica más estable que cuando se usa trietilaluminio.

45 En la presente invención, el polietileno es un homopolímero o un copolímero de etileno con un comonómero alfa-olefínico seleccionado de entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno y sus mezclas, siendo el comonómero preferente 1-hexeno. Preferentemente, la invención se aplica a la copolimerización de etileno.

El catalizador de metaloceno usado en el procedimiento de la invención tiene la fórmula general:



en la que $(C_5R'_k)$ es un ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido,

5 cada R' es el mismo o diferente y es hidrógeno o un radical hidrocarbilo, tal como alquilo, alqueniilo, arilo o arilalquilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono o dos átomos de carbono unidos entre sí para formar un anillo C₄-C₆,

R es un radical alquilideno C₁-C₄ sustituido o no sustituido, un dialquil germanio o un dialquil silicio o un dialoxisilano, o una alquil fosfina o radical amina que une, mediante un puente, dos $(C_5R'_k)_2$ tal como se ha definido anteriormente,

10 Q es un radical hidrocarbilo, tal como un radical arilo, alquilo, alqueniilo, alquilarilo o aril alquilo que tiene de 1-20 átomos de carbono, un radical hidrocarboxi que tiene 1-20 átomos de carbono o halógeno y puede ser el mismo o diferentes entre sí, Z es la valencia del metal de transición y

M es un metal de transición del grupo IVb, Vb o VIb.

Preferentemente, $(C_5R'_k)$ es un grupo indenilo tetra hidrogenado. Más preferentemente, $(C_5R'_k)$ es un grupo indenilo no sustituido tetra hidrogenado.

15 Preferentemente, M es un metal de transición del grupo IVb, más preferentemente, M es circonio.

Preferentemente, Q es un alquilo que tiene 1-4 átomos de carbono o un alquilo que tiene 6 átomos de carbono o un halógeno, más preferentemente, Q es metilo o cloro.

Preferentemente, R es un radical alquilideno C₁-C₄ sustituido o no sustituido, más preferentemente, etileno o isopropilideno.

20 Preferentemente, la invención es particularmente aplicable a un dicloruro de bis (tetrahidroindenilo) circonio puenteado, más preferentemente, un dicloruro de bis (tetrahidroindenilo) circonio.

El catalizador de metaloceno puede estar activado y está soportado según cualquier procedimiento conocido.

25 La polimerización de etileno en la presente invención se produce en fase de suspensión. Generalmente, los procedimientos en suspensión incluyen la formación de una suspensión de polímero sólido particulado en un diluyente de polimerización líquido. El diluyente empleado debería ser inerte, así como líquido en las condiciones de polimerización. Los diluyentes de polimerización típicos incluyen hidrocarburos con 4 a 7 átomos de carbono, tales como por ejemplo, isobutano o hexano. Preferentemente, se usa isobutano.

La polimerización tiene lugar en dos reactores de bucle en suspensión, conectados en serie.

30 La polimerización puede ser realizada en el intervalo de 60°C a 110°C, preferentemente, de 70°C a 100°C y a una presión de entre 20 y 60 bares.

La polimerización puede ser realizada en presencia de hidrógeno.

35 La invención está dirigida a un procedimiento de fase en suspensión en dos reactores de bucle conectados en serie, en el que se alimentan a un primer reactor etileno, diluyente de polimerización, catalizador de metaloceno soportado, captador, opcionalmente, comonomeros y, opcionalmente, hidrógeno, estando la cantidad de captador añadido al primer reactor en el intervalo divulgado anteriormente en la presente memoria, y en el que se alimentan a un segundo reactor etileno adicional, diluyente de polimerización adicional, captador adicional, opcionalmente comonomeros adicionales, opcionalmente catalizador de metaloceno soportado adicional y, opcionalmente, hidrógeno adicional, estando la cantidad del captador adicional introducido en el segundo reactor en el intervalo de 5 a 40 ppm en peso en base al diluyente adicional y reactivos adicionales introducidos en el segundo reactor.

40 Preferentemente, se añade comonomero al primer reactor.

Preferentemente, se añade comonomero adicional al segundo reactor.

Preferentemente, no se introduce catalizador de metaloceno soportado adicional en el segundo reactor.

45 Preferentemente, la cantidad adicional de captador introducido en el segundo reactor está entre 5 ppm, 10 ó 15 ppm en peso, hasta 20, 25, 30, 35 ó 40 ppm en peso, en base al diluyente adicional y los reactivos adicionales introducidos en el segundo reactor. En cualquier momento determinado del procedimiento, la cantidad de captador es de entre 5 a 40 ppm,

en base a la cantidad total del diluyente y reactivos presentes. Esto se obtiene más fácilmente en un procedimiento continuo mediante la introducción de 5 a 40 ppm de captador en el diluyente y reactivos alimentados a cada reactor.

5 Preferentemente, la cantidad adicional de captador introducido en el segundo reactor es igual a o menor que la cantidad de captador introducido en el primer reactor. Preferentemente, la cantidad adicional de captador introducido en el segundo reactor es del 40 al 70 por ciento de la cantidad de captador introducido en el primer reactor.

Según otra realización más, el diluyente es reciclado en el procedimiento. En este caso, el captador es neutralizado, en primer lugar, con una solución acuosa antes de reciclar el diluyente de polimerización en el reactor. Preferentemente, la solución acuosa es agua, tal como vapor.

10 Para la neutralización del captador, se usa una relación molar de agua a captador de 3, 10, 20 ó 30 hasta 50, 60, 100, 150 ó 300.

Los presentes inventores han encontrado, sorprendentemente, que mediante el control, en un procedimiento de polimerización industrial, por un lado, de la cantidad de captador introducido en el reactor y, por otro lado, de la cantidad de solución acuosa necesaria para neutralizar el captador antes de que el diluyente de polimerización sea reciclado en el procedimiento, se consigue una reducción de la formación de láminas en las paredes del reactor.

15 Se cree que el control de la cantidad de agua usada para neutralizar el captador limita la presencia inevitable de pequeñas cantidades de agua que, típicamente, no se separan completamente en el sistema de purificación de reciclado y que, por lo tanto, es reciclada adicionalmente al reactor, en el que puede reaccionar con el captador formando productos de reacción no deseados que conducen, por ejemplo, a la formación de isobutilaluminóxano cuando se usa TIBAL como captador. El isobutilaluminóxano es suficientemente soluble para servir como un reactivo eficaz para eliminar el metaloceno desde su soporte, conduciendo a un sitio activo de metaloceno homogéneo, que polimeriza el etileno en cualquier lugar en el medio de reacción, incluso en las paredes del reactor, conduciendo, de esta manera, a la formación de láminas en el reactor.

Ejemplo 1 no de acuerdo con la presente invención y ejemplo comparativo

25 Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor de bucle en suspensión lleno de líquido en presencia de etileno, hexeno, hidrógeno, triisobutilaluminio, isobutano y catalizador de metaloceno. El catalizador de metaloceno era un dicloruro de etileno bis (4,5,6,7, tetrahidro-1-indenil) zirconio activado y soportado.

El ejemplo comparativo difiere del ejemplo esencialmente en el contenido de TIBAL. Las condiciones de polimerización se indican en la Tabla 1.

Tabla 1

| | Ejemplo | Comparativo |
|--|---------|-------------|
| Suministro C2 (ton/h) | 5,2 | 4,8 |
| Suministro C6 (kg/h) | 129,2 | 120,0 |
| Hidrógeno (g/h) | 215,0 | 207,0 |
| Suministro i-C4 (ton/h) | 2,8 | 2,5 |
| TIBAL, solución al 10% en peso en hexano (kg solución/h) | 0,6 | 5,0 |
| Catalizador inyectado (kg/h) | 0,52 | 0,48 |
| Proporción de suministro C6/C2 (kg/ton) | 24,8 | 25 |
| Proporción de suministro H2/C2 (g/ton) | 41,3 | 43,1 |
| Temperatura de polimerización (°C) | 90 | 90 |
| Productividad del catalizador (g PE/g cat) | 10.000 | 10.000 |

30

(Cont.)

C2 = etileno
 C6 = 1-hexeno
 i-C4 = isobutano
 TIBAL = se añadió triisobutilaluminio como una solución al diez por ciento en peso en hexano. La solución se introdujo a una tasa de 0,6 kg/h en el ejemplo y a una tasa de 5,0 kg/h en el ejemplo comparativo.

Durante la polimerización, se produjo ensuciamiento en las paredes del reactor en el ejemplo comparativo. Este no fue el caso en el ejemplo.

5 Ejemplo 2

Se llevó a cabo una polimerización en dos reactores de bucle en suspensión llenos de líquido conectados en serie, en presencia de etileno, hexeno, hidrógeno, tri-isobutilaluminio, isobutano y catalizador de metaloceno. El catalizador de metaloceno era un dicloruro de etileno bis (4,5,6,7, tetrahidro-1-indenil) zirconio activado y soportado. Se introdujeron en el reactor 1 etileno, hexano, hidrógeno, isobutano, triisobutilaluminio y catalizador en cantidades tales como las indicadas en la Tabla 2. Se añadieron al reactor 2 etileno adicional, hexeno adicional, hidrógeno adicional, isobutano adicional y triisobutilaluminio adicional en cantidades tales como las indicadas en la Tabla 2. No se introdujo catalizador adicional en el reactor 2.

Tabla 2

| | Reactor 1 | Reactor 2 |
|--|-----------|-----------|
| Suministro C2 (ton/h) | 5,31 | 5,38 |
| Suministro C6 (kg/h) | 195,7 | 252 |
| Hidrógeno (g/h) | 218,0 | 202,0 |
| Suministro i-C4 (ton/h) | 3,284 | 2,416 |
| TIBAL, solución al 10% en peso en hexano (kg solución/h) | 1,14 | 0,49 |
| Catalizador inyectado (kg/h) | 0,83 | 0,0 |
| Proporción de suministro C6/C2 (kg/ton) | 36,96 | 46,9 |
| Proporción de suministro H2/C2 (g/ton) | 41,01 | 43,1 |
| Temperatura de polimerización (°C) | 90 | 90 |

15 La polimerización se realizó durante 8 días. No se produjo ensuciamiento ni en el reactor 1, ni en el reactor 2.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento en suspensión para la producción de polietileno en dos reactores de bucle conectados en serie, comprendiendo el procedimiento polimerizar etileno solo o en combinación con uno o más comonómeros alfa-olefínicos en presencia de un catalizador de metaloceno soportado, un diluyente de polimerización y un captador representado por la fórmula AlR_x en la que cada R es el mismo o diferente, y es un grupo alquilo que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, y x es 3, siendo introducido dicho captador en una cantidad de 5 a 40 ppm en peso en base a la cantidad total del diluyente y de los reactivos introducidos a un primer reactor.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que son introducidos en el segundo reactor, etileno adicional, diluyente de polimerización adicional y captador adicional, estando comprendida la cantidad de captador adicional introducido en el segundo reactor en el intervalo de 5 a 40 ppm en peso, en base al diluyente adicional y los reactivos adicionales introducidos en el segundo reactor.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que son introducidos en el segundo reactor, opcionalmente, comonómeros alfa-olefínicos adicionales, opcionalmente, catalizador de metaloceno soportado adicional y, opcionalmente, hidrógeno adicional.
4. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el trialquil aluminio es triisobutilaluminio.