

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 468 615**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 110/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2010 E 10795346 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.03.2014 EP 2513160**

54 Título: **Procedimiento para mejorar la reacción de polimerización de etileno**

30 Prioridad:

18.12.2009 EP 09179824

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

16.06.2014

73 Titular/es:

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

**Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

SIRAUX, DANIEL

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 468 615 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para mejorar la reacción de polimerización de etileno

La presente invención se refiere a un procedimiento para iniciar una reacción de polimerización de etileno en un reactor de bucle de polimerización de etileno. Más particularmente, la invención se refiere al momento en que se introduce hidrógeno en el reactor de bucle de polimerización de etileno. Los catalizadores usados en la reacción de polimerización de etileno según la presente invención pueden ser catalizadores de cromo, Ziegler-Natta o metalloceno.

Antecedentes de la invención

El polietileno (PE) se sintetiza polimerizando monómeros de etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$). Debido a que es barato, seguro, estable en la mayoría de ambientes y fácil de procesar, los polímeros de polietileno son útiles en muchas aplicaciones. Según las propiedades, el polietileno puede clasificarse en varios tipos, tales como pero sin limitación, PEBD (polietileno de baja densidad), PELBD (polietileno lineal de baja densidad) y PEAD (polietileno de alta densidad). Cada tipo de polietileno tiene diferentes propiedades y características.

Las polimerizaciones de etileno se llevan a cabo frecuentemente en un reactor de bucle usando monómero de etileno, diluyente líquido y catalizador, opcionalmente uno o más comonómeros e hidrógeno. La polimerización en un reactor de bucle se efectúa habitualmente en condiciones de suspensión densa, con el polímero producido habitualmente en forma de partículas sólidas que se suspenden en el diluyente. Se hace circular la suspensión densa en el reactor de forma continua con una bomba para mantener una suspensión eficaz de las partículas sólidas de polímero en el diluyente líquido. Se descarga la suspensión densa de polímero del reactor de bucle mediante tramos de sedimentación que funcionan por el principio de lotes para recuperar la suspensión densa. Se usa la sedimentación en los tramos para aumentar la concentración de sólidos de la suspensión densa recuperada finalmente como suspensión densa de producto. Se descarga adicionalmente la suspensión densa de producto a través de tubos de vaporización calentados hasta un tanque de vaporización, donde la mayoría del diluyente y los monómeros no reaccionados se vaporizan instantáneamente y se reciclan.

Como alternativa, la suspensión densa de producto puede alimentarse a un segundo reactor de bucle conectado en serie con el primer reactor de bucle, pudiendo producirse una segunda fracción de polímero. Típicamente, cuando se emplean dos reactores en serie de esta manera, 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 tiene una distribución bimodal de peso molecular.

Después de recoger el producto polimérico del reactor y retirar los residuos hidrocarbonados del mismo secar el producto polimérico, se pueden añadir aditivos, y finalmente el polímero se puede extruir y aglomerar.

Durante el proceso de extrusión, los ingredientes del proceso incluyendo producto polimérico, aditivos opcionales, etc., se mezclan íntimamente para obtener un compuesto lo más homogéneo posible. Habitualmente, este mezclado se realiza en un extrusor, en el que los ingredientes se mezclan conjuntamente y el producto polimérico, y opcionalmente algunos de los aditivos, se funden para que pueda tener lugar un mezclado más íntimo. Se extruye entonces la mezcla fundida en una barra, se enfría y granula, por ejemplo formando aglomerados. De esta forma, el compuesto resultante puede usarse entonces para la fabricación de diferentes objetos.

La polimerización de etileno implica la polimerización de monómero de etileno en el reactor en presencia de un catalizador de polimerización y, opcionalmente, si se requiere dependiendo del catalizador usado, un agente activador. Los catalizadores adecuados para la preparación de polietileno comprenden catalizadores de cromo, catalizadores de Ziegler-Natta y catalizadores de metalloceno. Típicamente, el catalizador se usa en forma particulada. El polietileno se produce como una resina/polvo con una partícula catalizadora dura en el núcleo de cada grano del polvo.

Se han dado a conocer varios sistemas que implican la preparación y el suministro de una suspensión densa de catalizador a una reacción de polimerización. En general, para preparar una suspensión densa de catalizador, se aportan una mezcla de catalizador particulado sólido seco y diluyente a un recipiente de mezclado de catalizador y se mezclan concienzudamente. Se transfiere entonces dicha suspensión densa de catalizador típicamente a un reactor de polimerización para contacto con los reactantes monoméricos, generalmente en condiciones de alta presión.

Es conocido en la técnica que para la producción de polímeros de etileno con propiedades adecuadas es importante controlar las condiciones de reacción durante la polimerización, incluyendo temperaturas de reacción, concentración de reactante, etc. Las reacciones de polimerización son también sensibles a la cantidad, calidad y tipo de catalizador usado. Condiciones subóptimas al inicio o durante la reacción de polimerización pueden conducir a condiciones de polimerización subóptimas que dan como resultado, por ejemplo, bajos rendimientos de producción y/o la producción de polímeros con propiedades indeseadas y/o especificaciones deterioradas. En vista de esto, las reacciones de polimerización de etileno requieren una monitorización y control exactos y adaptables de las condiciones de reacción.

En vista de lo anterior, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para optimizar un proceso de polimerización de etileno. Más en particular, es un objeto de la invención proporcionar un procedimiento para mejorar los procedimientos de iniciación del proceso de polimerización, en particular en un reactor de bucle de polimerización de etileno.

5 Sumario de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento de iniciación mejorado para empezar un proceso de polimerización de etileno en un reactor de bucle de polimerización de etileno. El presente procedimiento proporciona también una optimización del proceso de polimerización de etileno. En particular, la presente invención está basada en una inyección óptima de hidrógeno en dicho reactor de bucle de polimerización de etileno, en particular en un momento óptimo de inyección de hidrógeno.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para iniciar la polimerización de monómeros de etileno en un reactor de bucle de polimerización de etileno en el que se alimenta hidrógeno a dicha reactor de bucle de polimerización de etileno antes de alimentar al menos un catalizador de polimerización a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno. Más en particular, dicho procedimiento de iniciación según la presente invención es un procedimiento para iniciar la polimerización de monómeros de etileno que comprende las etapas posteriores de:

- a) alimentar a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno un diluyente hidrocarbonado líquido tal como isobutano, monómeros de etileno e hidrógeno;
- b) alimentar a dicho reactor de bucle al menos un catalizador de polimerización; y
- c) polimerizar dichos monómeros de etileno, produciendo una suspensión densa de polietileno que comprende diluyente líquido y partículas sólidas de polietileno;

caracterizado por alimentar hidrógeno a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno antes de alimentar al menos un catalizador de polimerización a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno. Preferiblemente, dicho procedimiento de iniciación según la presente invención es un procedimiento para iniciar la polimerización de monómeros de etileno que comprende las etapas posteriores de:

- a) alimentar a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno un diluyente hidrocarbonado líquido tal como isobutano, monómeros de etileno e hidrógeno;
- b) alimentar a dicho reactor de bucle al menos un catalizador de polimerización de metaloceno; y
- c) polimerizar dichos monómeros de etileno, produciendo una suspensión densa de polietileno que comprende diluyente líquido y partículas sólidas de polietileno;

caracterizado por alimentar hidrógeno a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno antes de alimentar al menos un catalizador de polimerización de metaloceno a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno.

Un procedimiento para iniciar la polimerización de monómeros de etileno en un reactor de bucle de polimerización de etileno como se proporciona en la presente memoria es también particularmente adecuado para integrar en un proceso de polimerización de etileno, ya que permite proporcionar un proceso de polimerización de etileno de alta calidad y altamente eficaz en condiciones de polimerización óptimas. Por lo tanto, la presente invención se refiere también en otra realización a un procedimiento para efectuar una reacción de polimerización de etileno en un reactor de bucle de polimerización de etileno que comprende las etapas de:

alimentar monómero de etileno, un diluyente, al menos un catalizador de polimerización, hidrógeno y opcionalmente uno o más comonómeros opcionales a un reactor de bucle de polimerización de etileno,

polimerizar uno o más monómeros de etileno, produciendo una suspensión densa de polietileno que comprende diluyente líquido y partículas sólidas de polietileno, y

recuperar las partículas de polietileno de dicha suspensión densa separando al menos la mayoría del diluyente de dicha suspensión densa,

caracterizado porque dicho proceso de polimerización se inicia según el procedimiento descrito en la presente memoria. Preferiblemente, la invención se refiere en otra realización a un procedimiento para efectuar una reacción de polimerización de etileno en un reactor de bucle de polimerización de etileno que comprende las etapas de: alimentar monómero de etileno, un diluyente, al menos un catalizador de polimerización de metaloceno, hidrógeno y opcionalmente uno o más comonómeros opcionales a un reactor de bucle de polimerización de etileno, polimerizar uno o más monómero de etileno, produciendo una suspensión densa de polietileno que comprende diluyente líquido y partículas sólidas de polietileno y recuperar las partículas de polietileno de dicha suspensión densa mediante separación de al menos la mayoría del diluyente de dicha

suspensión densa; caracterizado porque dicho proceso de polimerización se inicia según el procedimiento descrito en la presente memoria.

En una realización, se proporciona un procedimiento como se da anteriormente en el que dicho reactor de bucle de polimerización de etileno es un reactor de un bucle.

5 En otra realización, se proporciona un procedimiento como se da anteriormente en el que dicho reactor de bucle de polimerización de etileno es un primer reactor de bucle de un reactor de bucle doble, comprendiendo dicho reactor de bucle doble un primer y un segundo reactor de bucle que están conectados entre sí en serie.

10 En aún otra realización, se proporciona un procedimiento caracterizado porque se alimenta adicionalmente hidrógeno a dicho segundo reactor de bucle de dicho reactor de bucle doble. En una realización preferida, dicho hidrógeno adicional se alimenta a dicho segundo reactor de bucle de dicho reactor de bucle doble según el procedimiento de iniciación dado anteriormente.

Según otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de un procedimiento de iniciación de un proceso de polimerización de etileno según la presente invención para preparar polietileno en un reactor de bucle de polimerización de etileno que comprende las etapas de:

- 15 – alimentar monómero de etileno, un diluyente, al menos un catalizador de polimerización, hidrógeno y opcionalmente uno o más comonómeros opcionales a un reactor de bucle de polimerización de etileno, en el que dicho proceso de polimerización se inicia según un procedimiento de iniciación según la presente invención;
- 20 – polimerizar uno o más monómeros de etileno, produciendo una suspensión densa de polietileno que comprende diluyente líquido y partículas sólidas de polietileno; y
- recuperar las partículas de polietileno de la suspensión densa separando al menos la mayoría del diluyente de dicha suspensión densa.

25 Preferiblemente, el uso de un procedimiento de iniciación de un proceso de polimerización de etileno según la presente invención para preparar polietileno en un reactor de bucle de polimerización de etileno comprende las etapas de:

- alimentar monómero de etileno, un diluyente, al menos un catalizador de polimerización de metaloceno, hidrógeno y opcionalmente uno o más comonómeros opcionales a un reactor de bucle de polimerización de etileno, en el que dicho proceso de polimerización se inicia según un procedimiento de iniciación según la presente invención;
- 30 – polimerizar uno o más monómeros de etileno, produciendo una suspensión densa de polietileno que comprende diluyente líquido y partículas sólidas de polietileno; y
- recuperar las partículas de polietileno de la suspensión densa separando al menos la mayoría del diluyente de dicha suspensión densa.

35 De acuerdo con la invención, el procedimiento de iniciación como se describe en la presente memoria implica la inyección de hidrógeno antes de la inyección de catalizador. No es convencional en la materia una adaptación del procedimiento de iniciación como se describe en la presente memoria, especialmente puesto que se esperaría que un especialista en mejorar un proceso de polimerización de etileno considerara generalmente mejorar los catalizadores, las cantidades de monómeros de etileno y catalizadores usadas en el proceso o parámetros de proceso tales como la velocidad de circulación, presiones y temperaturas de proceso. Sin embargo, inesperadamente, se ha mostrado en la presente memoria que una adaptación del procedimiento de iniciación como se describe en la presente memoria podría influir sustancialmente en el proceso de polimerización de etileno. El presente procedimiento de iniciación permite mejorar el proceso de polimerización de etileno. En particular, permite aumentar la estabilidad del proceso de polimerización. Además, el polietileno preparado en dicho proceso de polimerización mejorado tendrá calidad y propiedades mejoradas tales como, por ejemplo, un índice de fluidez satisfactorio, homogeneidad del polímero, baja formación de gel, etc.

45 Estos y otros aspectos y realizaciones de la invención se explican adicionalmente a continuación en la presente memoria en las siguientes secciones y en las reivindicaciones, así como se ilustran por figuras no limitantes.

Breve descripción de las figuras

50 La **Figura 1** ilustra esquemáticamente una realización de un sistema de preparación de catalizador para preparar y alimentar suspensión densa de catalizador a un reactor de bucle de polimerización de etileno.

La **Figura 2** ilustra esquemáticamente una realización de un reactor de un bucle de polimerización de etileno para efectuar una reacción de polimerización de etileno.

La **Figura 3** ilustra esquemáticamente una realización de un reactor de doble bucle de polimerización de etileno para efectuar una reacción de polimerización de etileno.

La **Figura 4** representa una gráfica que mide MI2/geles en función del tiempo.

5 Los detalles de construcción de válvulas, bombas, etc. se han omitido en los dibujos por claridad, estando dentro de las habilidades de la materia suministrar estos.

Descripción detallada de la invención

10 Antes de describir el presente procedimiento y los dispositivos usados en la invención, ha de entenderse que esta invención no está limitada a los procedimientos, componentes o dispositivos particulares descritos, ya que dichos procedimientos, componentes y dispositivos pueden, por supuesto, variar. Ha de entenderse también que la terminología usada en la presente memoria no pretende ser limitante, puesto que el alcance de la presente invención estará limitado solo por las reivindicaciones adjuntas.

15 A menos que se definan de otro modo, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente memoria tienen el mismo significado que se entiende comúnmente por un especialista en la materia a la que pertenece esta invención. Aunque puede usarse cualquier procedimiento y material similar o equivalente a los descritos en la presente memoria en la práctica o ensayo de la presente invención, se describen ahora los procedimientos y materiales preferidos.

20 Como se usa en la presente memoria, las formas singulares “un”, “una” y “el/la” incluyen tanto los referentes singulares como plurales a menos que el contexto dicte claramente otra cosa. Los términos “comprendiendo”, “comprende” y “comprendido” como se usan en la presente memoria son sinónimos de “incluyendo”, “incluye” o “conteniendo”, “contiene” y son inclusivos o de extremos abiertos y no excluyen miembros, elementos o etapas de procedimiento adicionales no indicados. Los términos “comprendiendo”, “comprende” y “comprendido” incluyen también el término “consistente en”. La indicación de intervalos numéricos por los extremos incluye todos los números y fracciones incorporados dentro de los intervalos respectivos, así como los extremos indicados. El término “aproximadamente” como se usa en la presente memoria cuando se se refiere a un valor mensurable tal como un parámetro, una cantidad, una duración temporal y similar, pretende incluir variaciones de $\pm 10\%$ o menos, preferiblemente $\pm 5\%$ o menos, más preferiblemente $\pm 1\%$ o menos y aún más preferiblemente $\pm 0,1\%$ o menos de y desde el valor especificado, en la medida en que dichas variaciones sean apropiadas para efectuar en la invención dada a conocer. Ha de entenderse que el valor mismo al que el modificador “aproximadamente” se refiere se da a conocer también específica y preferiblemente. Todos los documentos citados en la presente memoria descriptiva se incorporan a la presente como referencia en su totalidad.

30 La referencia a lo largo de esta memoria descriptiva a “una realización” significa que un rasgo, estructura o característica particular descrito con relación a la realización está incluido en al menos una realización de la presente invención. Por tanto, la aparición de la expresión “en una realización” en diversos lugares a lo largo de esta memoria descriptiva no se refiere necesariamente siempre a la misma realización, pero puede hacerlo. Además, los rasgos, estructuras o características particulares pueden combinarse de cualquier manera adecuada, como resultaría evidente para un especialista en la materia de esta divulgación, en una o más realizaciones. Además, aunque algunas realizaciones descritas en la presente memoria incluyen algunos pero no otros rasgos incluidos en otras realizaciones, se pretende que las combinaciones de rasgos de diferentes realizaciones estén dentro del alcance de la invención y formen diferentes realizaciones, como se entendería por los especialistas en la materia. Por ejemplo, en las siguientes reivindicaciones, puede usarse cualquiera de las realizaciones reivindicadas en cualquier combinación.

35 A menos que se definan de otro modo, todos los términos usados en la divulgación de la invención, incluyendo términos técnicos y científicos, tienen el significado entendido comúnmente por un especialista en la materia a la que pertenece esta invención. Como orientaciones adicionales, se incluyen las definiciones de los términos usados en la descripción para apreciar mejor las enseñanzas de la presente invención.

40 Las reacciones de polimerización de etileno incluyen la alimentación de monómeros de etileno, diluyente líquido, catalizador, opcionalmente uno o más comonómeros e hidrógeno a un reactor, por ejemplo un reactor de bucle, tras de lo cual se inicia la reacción de polimerización. La “polimerización de etileno” adecuada como se describe en la presente memoria incluye, pero sin limitación, la homopolimerización de etileno o la copolimerización de etileno y un comonómero de 1-olefina superior tal como buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno o 1-deceno.

45 Como se usa en la presente memoria, el término “comonómero” se refiere a comonómeros que son adecuados para polimerizarse con monómeros de etileno. Los comonómeros pueden comprender, pero sin limitación, α -olefinas alifáticas C3-C20. Los ejemplos de α -olefinas alifáticas C3-C20 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.

50 Los diluyentes líquidos que son adecuados para usarse de acuerdo con la presente invención son preferiblemente diluyentes hidrocarbonados líquidos que pueden comprender, pero sin limitación, diluyente hidrocarbonados tales como disolventes hidrocarbonados alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, o versiones halogenadas de dichos

disolventes. Son disolventes preferidos hidrocarburos saturados de cadena lineal o cadena ramificada de C12 o menos, hidrocarburos alicíclicos saturados o aromáticos de C5 a C9 o hidrocarburos halogenados de C2 a C6. Son ejemplos ilustrativos no limitantes de disolventes butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, metilciclopentano, metilciclohexano, isooctano, benceno, tolueno, xileno, cloroformo, clorobencenos, tetracloroetileno, dicloroetano y tricloroetano. En una realización preferida de la presente invención, dicho diluyente es isobutano. Sin embargo, debería ser evidente por la presente invención que pueden aplicarse también otros diluyentes según la presente invención.

Como se usa en la presente memoria, el “catalizador” se refiere a una sustancia que causa un cambio en la velocidad de la reacción de polimerización sin consumirse ella misma en la reacción. En la presente invención, es especialmente aplicable a catalizadores adecuados para la polimerización de etileno hasta polietileno. Se hará referencia a estos catalizadores como catalizadores de polimerización de etileno. En la presente invención, es especialmente aplicable a catalizadores de polimerización de etileno tales como catalizadores de metaloceno, catalizadores de cromo y/o catalizadores de Ziegler-Natta. Mientras que una suspensión densa de catalizador se refiere a una composición que comprende partículas sólidas de catalizador y un diluyente, catalizador se refiere en la presente memoria a las moléculas de catalizador como tales o proporcionadas sobre un portador o soporte. El término “agente activador” como se usa en la presente memoria se refiere a materiales que pueden usarse junto con un catalizador para mejorar la actividad del catalizador durante la reacción de polimerización.

El catalizador se introduce en un reactor de bucle de polimerización de polietileno en forma de una suspensión densa de catalizador preparada en un sistema de preparación de suspensión densa de catalizador. Como se usa en la presente invención, el término “suspensión densa de catalizador” se refiere a una composición que comprende partículas sólidas de catalizador y un diluyente. Las partículas sólidas pueden suspenderse en el diluyente, espontáneamente o mediante técnicas de homogeneización tales como mezclado. Las partículas sólidas pueden estar distribuidas heterogéneamente en un diluyente y formar un sedimento o depósito. En la presente invención, es especialmente aplicable a partículas sólidas de catalizador de polimerización de etileno en un diluyente líquido. Se hará referencia a estas suspensiones densas en la presente memoria como suspensiones densas de catalizador de polimerización de etileno.

Se entiende por el término “partículas sólidas” un sólido proporcionado como una colección de partículas, tal como por ejemplo un polvo o granulado. En la presente invención, es especialmente aplicable a un catalizador proporcionado sobre un portador o soporte. El soporte es preferiblemente un soporte de sílice (Si).

Los diluyentes que son adecuados para usarse de acuerdo con la presente invención para preparar una suspensión densa de catalizador pueden comprender, pero sin limitación, diluyentes hidrocarbonados tales como disolventes hidrocarbonados alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, o versiones halogenadas de dichos disolventes. Son disolventes preferidos hidrocarburos saturados de cadena lineal o cadena ramificada C12 o menos, hidrocarburos alicíclicos saturados o aromáticos de C5 a C9 o hidrocarburos halogenados de C2 a C6. Son ejemplos ilustrativos no limitantes de disolventes butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, metilciclopentano, metilciclohexano, isooctano, benceno, tolueno, xileno, cloroformo, clorobencenos, tetracloroetileno, dicloroetano y tricloroetano. En una realización preferida de la presente invención, dicho diluyente es isobutano. Sin embargo, debería resultar evidente por la presente invención que pueden aplicarse también otros diluyentes según la presente invención.

El término “sistema de preparación de catalizador” se refiere a un dispositivo o sistema en el que se preparan partículas de catalizador, tales como partículas de catalizador de metaloceno, cromo o Ziegler-Natta. Dicho sistema de preparación de catalizador está conectado con un reactor de bucle de polimerización para suministro de la suspensión densa de catalizador preparada al reactor. En una realización ejemplar, el sistema de preparación de suspensión densa de catalizador comprende una o más cubas de lodos que contienen suspensión densa de catalizador, una o más conducciones que conectan la cuba o cubas de lodos con un recipiente de mezclado para transferir la suspensión densa de catalizador desde la cuba o cubas de lodos al recipiente de mezclado, al menos un recipiente de mezclado en el que se diluye la suspensión densa de catalizador a una concentración adecuada para uso en una reacción de polimerización y una o más conducciones que conectan el recipiente de mezclado con un reactor de polimerización para transferir la suspensión densa de catalizador diluida al reactor de polimerización. Estas últimas conducciones pueden proporcionarse con medios de bombeo para bombear la suspensión de catalizador desde el recipiente de mezclado a un reactor de polimerización.

Se ilustra, por ejemplo, en la **Figura 1** un ejemplo no limitante de sistema de preparación de suspensión densa de catalizador según la presente invención.

Según la **Figura 1**, se proporciona un sistema de preparación de suspensión densa de catalizador con dos cubas de lodos 2 que contienen suspensión densa de catalizador concentrado, y se proporcionan ambas con una válvula de inyección 32 para la adición de diluyente a las cubas de lodos 2. Las conducciones 6, 7 y 15 conectan las cubas de lodos 2 con un recipiente de mezclado 3, en el que se almacena la suspensión densa de catalizador diluida. En el caso ilustrado en la Figura 1, en el que se proporcionan dos cubas de lodos 2, teniendo cada una una conducción 6 o 7, la conducción 6 para transferir dicha suspensión densa de catalizador desde un primer recipiente de almacenamiento 2 a un recipiente de mezclado 3 es intercambiable con una segunda conducción 7 para transferir

dicha suspensión densa de catalizador desde una segunda cuba de lodos 2 a un recipiente de mezclado 3 a través de los tubos 8 que conectan dichas primera y segunda conducciones 6 y 7. Dicha interconexión 8 permite, en el caso de interrupción de la transferencia a través de una conducción 6, descargar la suspensión densa de catalizador al recipiente de mezclado 3 a través de una segunda conducción 7. Las conducciones 6 y 7 pueden proporcionarse con alimentadores de suspensión densa de catalizador 9 para dosificar la alimentación de suspensión densa de catalizador desde las cubas de lodos 2 al recipiente de mezclado 3. Las conducciones 6 y 7 se proporcionan adicionalmente con válvulas de inyección 24 para la inyección de diluyente. El recipiente de mezclado 3 se proporciona con medios de mezclado 25. La conducción 4, como se ilustra en la **Figura 1**, se proporciona adicionalmente con un amortiguador, válvulas de seguridad y medios de purgado de diluyente 30, 33 a la entrada, a la salida o a ambos lados de las bombas 5 como se ilustra en la **Figura 1**. Los medios de purgado de diluyente 30, 33 posibilitan purgar un diluyente tal como isobutano a través de la conducción 4 y mantener la conducción 4 y el medio de bombeo 5 desbloqueados. Además, la conducción 4 se proporciona adicionalmente con medios de medida de flujo 10 para medir fácilmente el caudal de catalizador en la conducción 4. Estos medios de medida de flujo 10 son preferiblemente medidores de flujo de Coriolis que pueden proporcionarse anteriormente y posteriormente a dichas bombas 5. La conducción 4 puede proporcionarse adicionalmente con una conducción y válvula 31 para evitar la bomba 5. Las conducciones 4 para transferir suspensión densa de catalizador al reactor pueden equiparse también con una o más válvulas, preferiblemente válvulas de pistón 22. Las válvulas de pistón 22 son capaces de sellar el orificio por el que se conecta la conducción 4 con el reactor 1.

Un sistema de preparación de suspensión densa de catalizador según la invención puede comprender adicionalmente un sistema de alimentación de un agente activador como se ilustra en la **Figura 1**. Como se usa en la presente memoria, el término "agente activador" se refiere a materiales que pueden usarse junto con un catalizador para mejorar la actividad del catalizador durante la reacción de polimerización. Son bien conocidos los agentes activadores de catalizador en la materia, y por lo tanto no se discutirán con detalle en la presente memoria. Como se ilustra en la **Figura 1**, un sistema de alimentación de un agente activador puede comprender un recipiente de almacenamiento 11 para almacenar dicho agente activador y una conducción 12 que interseca la conducción 4. La conducción 4 puede comprender también un recipiente de contacto 13. Dichos recipientes 13 tienen un diámetro que es considerablemente mayor que el diámetro de las conducciones 4 para mejorar el mezclado del catalizador y el agente activador antes del suministro al reactor 1.

En una realización particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para iniciar la polimerización de monómeros de etileno en un reactor de bucle de polimerización de etileno, en el que dicho procedimiento se caracteriza por alimentar hidrógeno a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno antes de alimentar al menos un catalizador de polimerización a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno. En una realización preferida, el procedimiento para iniciar la polimerización de monómeros de etileno en un reactor de bucle de polimerización de etileno se caracteriza por alimentar hidrógeno a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno antes de alimentar al menos un catalizador de polimerización de metaloceno a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno.

En otra realización, la invención proporciona un procedimiento en el que la etapa (a) comprende las etapas posteriores de:

- (a1) alimentar a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno dicho diluyente hidrocarbonado líquido;
- (a2) alimentar a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno dichos monómeros de etileno;
- (a3) alimentar a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno hidrógeno;

caracterizado por efectuar dichas etapas de alimentación (a1), (a2) y (a3) antes de alimentar al menos un catalizador de polimerización a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno. Preferiblemente, dicho al menos un catalizador es un catalizador de metaloceno.

Al ordenar estrictamente la secuencia mediante la cual se introducen los diferentes reactantes en el reactor de bucle de polimerización de etileno, los solicitantes han mostrado que la reacción de polimerización de etileno posterior es eficaz y proporciona polímeros de etileno de alta calidad. La alimentación de diluyente hidrocarbonado líquido, monómeros de etileno e hidrógeno al reactor de bucle de polimerización de etileno puede tener lugar mediante un solo tubo de alimentación o como alternativa mediante múltiples tubos de alimentación distribuidos por el reactor de bucle de polimerización de etileno. Dicho diluyente hidrocarbonado líquido, monómeros de etileno e hidrógeno pueden alimentarse además cada uno al reactor de bucle de polimerización de etileno a través de un tubo de alimentación diseñado específicamente para alimentar cada reactante específico a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno. El catalizador se alimenta a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno a través de un tubo de alimentación separado.

Se ha encontrado que la regulación de la secuencia de alimentación de hidrógeno, monómeros de etileno, diluyente hidrocarbonado líquido y catalizador al reactor permite proporcionar un proceso de polimerización de etileno que muestra una estabilidad aumentada. La presente invención permite por tanto optimizar la reacción de polimerización

de etileno. El término “optimizar la reacción de polimerización” se refiere a la mejora de la eficacia de la reacción de polimerización y/o a la mejora de la calidad y propiedades del producto de polimerización obtenido. Por lo tanto, la presente invención proporciona un procedimiento para obtener un producto final de polietileno que tiene una homogeneidad composicional mejorada y una calidad mejorada. Se evitan sustancialmente las fluctuaciones en las propiedades y la calidad del producto de polimerización resultante de la reacción de polimerización.

Por ejemplo, al llevar a cabo un procedimiento de iniciación según la presente invención, la cantidad de gel en el producto de polietileno final puede reducirse significativamente.

En otro ejemplo, el presente procedimiento permite preparar polietileno que tiene un índice de fluidez (MFI) satisfactorio. El índice de fluidez (MFI) es una medida de la facilidad de flujo de la mezcla fundida de un polímero termoplástico tal como un polímero de polietileno. Se define como la masa de polímero en gramos que fluye durante 10 minutos a través de un capilar de diámetro y longitud específicos por una presión aplicada mediante pesos gravimétricos alternativos prescritos para temperaturas alternativas prescritas. Se da el procedimiento en las normas ASTM D1238 e ISO 1133. El MFI es una medida indirecta del peso molecular, correspondiendo un alto índice de fluidez a un bajo peso molecular. Con los fines de la presente invención, se entiende que el índice de fluidez MI-2 designa el índice de fluidez medido según las normas ASTM D1238 e ISO 1133, bajo una carga de 2,16 kg.

En una realización preferida según la presente invención, se prepara polietileno según el procedimiento de la invención que tiene un valor de MI-2 mayor de 0,1, preferiblemente mayor de 0,25 y más preferiblemente mayor de 0,5. Al alimentar hidrógeno a un reactor de bucle de polimerización de etileno según la presente invención de manera controlada y secuencial definida de acuerdo con la presente invención, la presente invención permite evitar la preparación de polietileno que tenga un valor de MI-2 bajo, por ejemplo un MI-2 menor de 0,1.

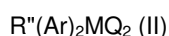
En una realización adicional, el procedimiento según la presente invención proporciona que dicho catalizador de polimerización sea un catalizador de Ziegler-Natta, un catalizador de cromo o un catalizador de metaloceno.

En una realización preferida de la presente invención, dicho catalizador es un catalizador de metaloceno. El término “catalizador de metaloceno” se usa en la presente memoria para describir cualquier complejo de metal de transición consistente en átomos metálicos unidos a uno o más ligandos. Los catalizadores de metaloceno son compuestos del grupo 4 de metales de transición de la Tabla periódica tales como titanio, circonio, hafnio, etc. y tienen una estructura coordinada con un compuesto metálico y ligandos compuestos por uno o dos grupos de ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo o sus derivados. El uso de catalizadores de metaloceno en la polimerización de olefinas tiene diversas ventajas. Los catalizadores de metaloceno tienen altas actividades y pueden preparar polímeros con propiedades físicas potenciadas en comparación con los polímeros preparados usando catalizadores de Ziegler-Natta. La clave de los metalocenos es la estructura del complejo. La estructura y geometría del metaloceno pueden variarse para adaptarse a la necesidad específica del productor, dependiendo del polímero deseado. Los metalocenos comprenden un solo sitio metálico, lo que permite más control de la ramificación y distribución del peso molecular del polímero. Los monómeros se insertan entre el metal y la cadena de polímero en crecimiento.

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



o



en las que los metalocenos según la fórmula (I) son metalocenos sin puente y los metalocenos según la fórmula (II) son metalocenos con puente;

en las que dicho metaloceno según 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, grupo o resto aromático y en las que cada Ar se selecciona independientemente del grupo consistente en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo, en el que cada uno de dichos grupos puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente del grupo consistente en halógeno, un hidrosililo, un grupo SiR₃ en el que R es un hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono, y un hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono, y en el que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P;

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

en las que cada Q se selecciona independientemente del grupo consistente en halógeno, un hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono y un hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono, y en las que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P; y

en las que R" es un grupo o resto divalente que forma puente entre los dos grupos Ar y se selecciona del grupo consistente en alquileo C₁-C₂₀, germanio, silicio, siloxano, alquifosfina y amina, y en las que dicho R" está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente del grupo consistente en halógeno, hidrosililo, un grupo SiR₃ en el que R es un grupo hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono, y un grupo hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono, y en las que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P.

El término "hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono" como se usa en la presente memoria se pretende que haga referencia a un resto seleccionado del grupo que comprende un alquilo lineal o ramificado C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ y arilalquilo C₇-C₂₀, o cualquier combinación de los mismos. Son grupos hidrocarbilo ejemplares metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, isoamilo, hexilo, isobutilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, cetilo, 2-etilhexilo y fenilo. Los átomos de halógeno ejemplares incluyen cloro, bromo, flúor y yodo, y de estos átomos de halógeno, se prefieren flúor y cloro.

Los ejemplos ilustrativos de catalizadores de metaloceno comprenden, pero sin limitación, dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio (Cp₂ZrCl₂), dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio (Cp₂TiCl₂), dicloruro de bis(ciclopentadienil)hafnio (Cp₂HfCl₂); dicloruro de bis(tetrahidroindenil)circonio, dicloruro de bis(indenil)circonio y dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)circonio; dicloruro de etilenbis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio, dicloruro de etilenbis(1-indenil)circonio, dicloruro de dimetilsililenbis(2-metil-4-fenilinden-1-il)circonio, dicloruro de difenilmetilen(ciclopentadienil)(fluoren-9-il)circonio y dicloruro de dimetilmetilen-[1-(4-*terc*-butil-2-metilciclopentadienil)](fluoren-9-il)circonio.

Los catalizadores de metaloceno se proporcionan generalmente sobre un soporte sólido. El soporte debería ser un sólido inerte que no sea químicamente reactivo con ninguno de los componentes del catalizador de metaloceno convencional. El soporte es preferiblemente un compuesto de sílice. En una realización preferida, el catalizador de metaloceno se proporciona sobre un soporte sólido, preferiblemente un soporte de sílice.

En una realización preferida 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 sin limitación, CrSiO₂ o CrAl₂O₃.

En una realización preferida de la presente invención, dicho catalizador es un catalizador de Ziegler-Natta. El término "catalizador de Ziegler-Natta" se refiere a catalizadores que tienen la fórmula general MX_n, en la que M es un compuesto de metal de transición seleccionado del grupo 4 a 7, en la que X es un halógeno y en la que n es la valencia del metal. Preferiblemente, M es un metal del grupo 4, 5 o 6, más preferiblemente titanio, cromo o vanadio y lo más preferiblemente titanio. Preferiblemente, X es cloro o bromo, y lo más preferiblemente cloro. Los ejemplos ilustrativos de compuestos de metal de transición comprenden, pero sin limitación, TiCl₃ y TiCl₄.

En una realización, la invención proporciona un procedimiento en el que dicho catalizador de polimerización es un catalizador de metaloceno y en el que dicho procedimiento se caracteriza por proporcionar a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno una concentración de hidrógeno en el intervalo entre 20 y 4000 ppm, preferiblemente en el intervalo entre 20 y 2000 ppm, preferiblemente en el intervalo entre 150 y 1000 ppm, preferiblemente en el intervalo entre 200 y 600 ppm, y preferiblemente entre 300 y 500 ppm.

Se usa hidrógeno en la reacción de polimerización de etileno para controlar el peso molecular del polímero de etileno. La inyección de mayores cantidades de hidrógeno conduce a polímeros con un menor peso molecular. Se ha mostrado ahora que la inyección de hidrógeno al reactor de bucle de polimerización de etileno es un proceso muy delicado en que pequeños cambios pueden afectar a la reacción de polimerización de etileno posterior de manera sustancial. Aparte del procedimiento de iniciación dado en la presente memoria, la invención proporciona un procedimiento en el que la inyección de hidrógeno tiene lugar mediante un aumento gradual de la alimentación, al que se se refiere también como gradiente. La reacción de polimerización de etileno es sensible al hidrógeno y por lo tanto la inyección de hidrógeno requiere un control y monitorización específicos y exactos.

Además, según una realización, la invención proporciona un procedimiento que comprende la etapa de alimentar adicionalmente a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno un comonomero tal como 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o 1-deceno. En una reacción de polimerización de etileno que requiere comonomeros además de monómeros de etileno, se ha encontrado que la eficacia del proceso de polimerización y la calidad de los copolímeros obtenidos aumentan cuando se añaden los comonomeros al reactor de bucle de polimerización de etileno después de la adición del catalizador. Por lo tanto, en una realización preferida, se proporciona un procedimiento en el que dicho comonomero se inyecta después de la inyección de catalizador de polimerización en dicho reactor de bucle de polimerización de etileno.

Además, la invención se refiere en otro aspecto a un procedimiento para efectuar una reacción de polimerización de etileno en un reactor de bucle de polimerización de etileno, que comprende las etapas de:

- iniciar dicha reacción de polimerización de etileno en dicho reactor de bucle de polimerización de etileno según un procedimiento como se describe en la presente memoria;

- polimerizar uno o más monómeros de etileno, produciendo una suspensión densa de polietileno que comprende diluyente líquido y partículas sólidas de polietileno; y
- recuperar las partículas de polietileno de dicha suspensión densa separando al menos la mayoría del diluyente de dicha suspensión densa.

5 Las reacciones de polimerización de etileno se llevan a cabo preferiblemente en un reactor de polimerización de etileno y más preferiblemente un reactor de bucle de polimerización de etileno. Es bien conocido en la materia el denominado reactor de bucle, y se describe por ejemplo en la "Encyclopaedia of Chemical Technology", 3ª edición, vol. 16 página 390. Los reactores de bucle pueden conectarse en paralelo o en serie. A este respecto, en un reactor de doble bucle en que los dos reactores están conectados en serie, puede producirse una fracción de alto peso molecular en un reactor de bucle y puede producirse una fracción de bajo peso molecular en otro reactor de bucle. De este modo, se procura un polímero bimodal o un polímero que tiene una distribución amplia de peso molecular. En un reactor de doble bucle en que los dos reactores se conectan en paralelo, se procura un producto monomodal o bimodal.

15 Según una realización específica, la invención proporciona un procedimiento como se describe en la presente memoria en el que dicho reactor de bucle de polimerización de etileno es un reactor de un bucle.

Según otra realización específica, la invención proporciona un procedimiento como se describe en la presente memoria en el que dicho reactor de bucle de polimerización de etileno es un reactor de doble bucle. Un reactor de doble bucle es un reactor que comprende un primer y un segundo reactor de bucle que están conectados entre sí en serie. Por ello, en una realización, la invención proporciona un procedimiento como se describe en la presente memoria en el que dicho reactor de bucle de polimerización de etileno es un reactor de bucle de un reactor de doble bucle.

Se ilustra un ejemplo no limitante de reactor de bucle de polimerización de etileno según la presente invención, por ejemplo, en las **Figuras 2 y 3**.

25 Según la **Figura 2**, se proporciona una realización de un reactor de un bucle de polimerización de etileno 100 que comprende una pluralidad de tuberías interconectadas 104. Las secciones verticales de los segmentos de tubería 104 se proporcionan preferiblemente con camisas calefactoras 105. El calor de polimerización puede extraerse mediante agua de refrigeración que circula por estas camisas del reactor. Los reactantes se introducen en el reactor 100 por el tubo 107. El catalizador, opcionalmente junto con un cocatalizador o agente activador, se inyecta en el reactor 100 a través de la conducción 106. La suspensión densa de polimerización se hace circular direccionalmente por todo el reactor de bucle 100 como se ilustra por las flechas 108 mediante una o más bombas, tales como la bomba de flujo axial 101. La bomba puede accionarse por un motor eléctrico 102. Como se usa en la presente memoria, el término "bomba" incluye cualquier dispositivo para accionamiento de compresión que eleve la presión de un fluido, por ejemplo mediante un pistón o una serie de impulsores giratorios 103. El reactor 100 se proporciona adicionalmente con uno o más tramos de sedimentación 109 conectados con las tuberías 104 del reactor 100. Los tramos de sedimentación 109 se proporcionan preferiblemente con una válvula de aislamiento 110. Estas válvulas 110 están abiertas en condiciones normales y pueden cerrarse, por ejemplo, para aislar un tramo de sedimentación de la operación. Adicionalmente, los tramos de sedimentación pueden proporcionarse con válvulas de vaciado de producto o descarga 111. La válvula de descarga 111 puede ser cualquier tipo de válvula que pueda permitir la descarga continua o periódica de suspensión densa de polímero cuando está totalmente abierta. La suspensión densa de polímero sedimentada en los tramos de sedimentación 109 puede retirarse mediante uno o más tubos de recuperación de producto 113, por ejemplo hasta una zona de recuperación de producto.

45 Según la **Figura 3**, se proporciona una realización de un reactor de doble bucle de polimerización de etileno 100/116 que comprende dos reactores de un bucle 100 y 116, que están interconectados en serie. Ambos reactores 100 y 116 consisten en una pluralidad de tuberías interconectadas 104. Las secciones verticales de los segmentos de tubería 104 se proporcionan preferiblemente con camisas calefactoras 105. Los reactantes se introducen en los reactores 100 por el tubo 107. El catalizador, opcionalmente junto con un cocatalizador o agente activador, se inyecta al reactor 100 o 116 a través de la conducción 106. La suspensión densa de polimerización se hace circular direccionalmente por todos los reactores de bucle 100, 116 como se ilustra por las flechas 108 por una o más bombas, tales como la bomba de flujo axial 101. Las bombas pueden accionarse por un motor eléctrico 102. Las bombas pueden proporcionarse con un conjunto de impulsores giratorios 103. Los reactores 100 y 116 se proporcionan adicionalmente con uno o más tramos de sedimentación 109 conectados a las tuberías 104 de los reactores 100, 116. El tramo de sedimentación 109 se proporciona preferiblemente con una válvula de aislamiento 110. Adicionalmente, los tramos de sedimentación pueden proporcionarse con válvulas de vaciado o descarga 111. A continuación de la válvula 111 a la salida del tramo de sedimentación 109 del reactor 100, se proporciona una válvula de tres vías 114 que permite la transferencia de suspensión de polímero sedimentada en los tramos de sedimentación 109 al otro reactor 116 a través del tubo de transferencia 112. El tubo de transferencia 112 conecta la válvula de tres vías 114, proporcionada a la salida del tramo de sedimentación 109 de un reactor 100, con la entrada al otro reactor 116, en que se proporciona preferiblemente una válvula de pistón 115. La suspensión densa de polímero sedimentada en los tramos de sedimentación 109 del reactor 116 puede retirarse mediante uno o más tubos de recuperación de producto 113, por ejemplo, hasta una zona de recuperación de producto.

Según otra realización, la invención proporciona un procedimiento para efectuar una reacción de polimerización de etileno como se da anteriormente en un reactor de doble bucle de polimerización de etileno, en el que el proceso de polimerización se inicia como se proporciona en la presente memoria en el primer bucle, y en el que se alimenta adicionalmente hidrógeno a dicho segundo reactor de bucle de dicho reactor de doble bucle. Cuando un reactor de doble bucle de polimerización de etileno que comprende dos reactores conectados en serie se usa para efectuar reacciones de polimerización de etileno, pueden alimentarse reactantes tales como diluyente, catalizador y/o monómeros de etileno y comonómeros a ambos reactores. Sin embargo, el hidrógeno se alimenta habitualmente solo a uno de los reactores de bucle. En un ejemplo, puede alimentarse hidrógeno al primer reactor y, a través de un tubo de transferencia que conecta el primer y segundo reactores de bucle, se transfiere la suspensión de polímero, que incluye hidrógeno, al segundo reactor de bucle. Sin embargo, en dicho caso, se ha encontrado también que la alimentación directa de hidrógeno al segundo reactor de bucle mejora la estabilidad del proceso de polimerización en un reactor de doble bucle, mejorando así la eficacia y calidad del proceso de polimerización. La alimentación de hidrógeno al segundo reactor se inicia preferiblemente también aplicando el procedimiento de iniciación dado anteriormente.

15 Ejemplos

Este ejemplo muestra que iniciar la polimerización de etileno alimentando hidrógeno al reactor de polimerización después de alimentar un catalizador de polimerización de metaloceno al reactor de polimerización conduce a varios problemas, que pueden corregirse iniciando la polimerización de etileno alimentando hidrógeno al reactor de polimerización antes de alimentar dicho catalizador de metaloceno.

20 Se inició la polimerización de monómeros de etileno en un reactor de bucle de polimerización de etileno el día 0 sin alimentación de hidrógeno al reactor (Figura 4). Después del inicio de la polimerización por alimentación de catalizador de polimerización de metaloceno al reactor de bucle, se introdujo hidrógeno. A partir del día 4, se produjo material según las especificaciones. Sin embargo, cuando este material llegaba a los extrusores, se observaba un alto nivel de gel durante aproximadamente 2 días y el material tenía que degradarse a material fuera de especificaciones. Se produjo también material fuera de especificaciones (día 6) cuando se producía un tipo de resina diferente más sensible a geles (Figura 4). Por lo tanto, se causan problemas de geles cuando se inicia la polimerización de etileno por alimentación de hidrógeno después de alimentar el catalizador de polimerización de metaloceno al reactor de bucle. Los presentes inventores han encontrado que estos problemas podrían evitarse iniciando la polimerización y alimentando hidrógeno al reactor antes de añadir el catalizador de metaloceno en el mismo.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para iniciar la polimerización de monómeros de etileno en un reactor de bucle de polimerización de etileno, que comprende las etapas sucesivas de:

- 5 a) alimentar a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno un diluyente hidrocarbonado líquido tal como isobutano, monómeros de etileno e hidrógeno;
- b) alimentar a dicho reactor de bucle al menos un catalizador de polimerización de metaloceno; y
- c) polimerizar dichos monómeros de etileno, produciendo una suspensión densa de polietileno que comprende diluyente líquido y partículas sólidas de polietileno;

10 **caracterizado por** alimentar hidrógeno a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno antes de alimentar al menos un catalizador de polimerización de metaloceno a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa (a) comprende las etapas sucesivas de:

- (a1) alimentar a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno dicho diluyente hidrocarbonado líquido;
- (a2) alimentar a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno dichos monómeros de etileno;
- 15 (a3) alimentar a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno hidrógeno;

caracterizado por efectuar dichas etapas de alimentación (a1), (a2) y (a3) antes de alimentar al menos un catalizador de polimerización de metaloceno a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que dicho catalizador de polimerización es un catalizador de metaloceno y dicho procedimiento **se caracteriza por** proporcionar a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno una concentración de hidrógeno en el intervalo entre 20 y 4000 ppm, y preferiblemente entre 300 y 500 ppm.

20

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por** alimentar adicionalmente a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno un comonómero tal como 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o 1-deceno.

25 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que dicho comonómero se inyecta después de la inyección de catalizador de polimerización a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno.

6. Procedimiento para efectuar una reacción de polimerización de etileno en un reactor de bucle de polimerización de etileno, que comprende las etapas de:

- 30 – alimentar monómero de etileno, un diluyente, al menos un catalizador de polimerización de metaloceno, hidrógeno y opcionalmente uno o más comonómeros opcionales a un reactor de bucle de polimerización de etileno,
- polimerizar uno o más monómeros de etileno, produciendo una suspensión densa de polietileno que comprende diluyente líquido y partículas sólidas de polietileno, y
- 35 – recuperar las partículas de polietileno de dicha suspensión densa separando al menos la mayoría del diluyente de dicha suspensión densa;

caracterizado porque dicho proceso de polimerización se inicia según el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho reactor de bucle de polimerización de etileno es un solo reactor de un bucle.

40 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicho reactor de bucle de polimerización de etileno es un primer reactor de bucle de un reactor de doble bucle, comprendiendo dicho reactor de doble bucle un primer y segundo reactor de bucle que están conectados entre sí en serie.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado por** la alimentación adicional de hidrógeno a dicho segundo reactor de bucle de dicho reactor de doble bucle.

45 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que dicho hidrógeno adicional se alimenta a dicho segundo reactor de bucle de dicho reactor de doble bucle según el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

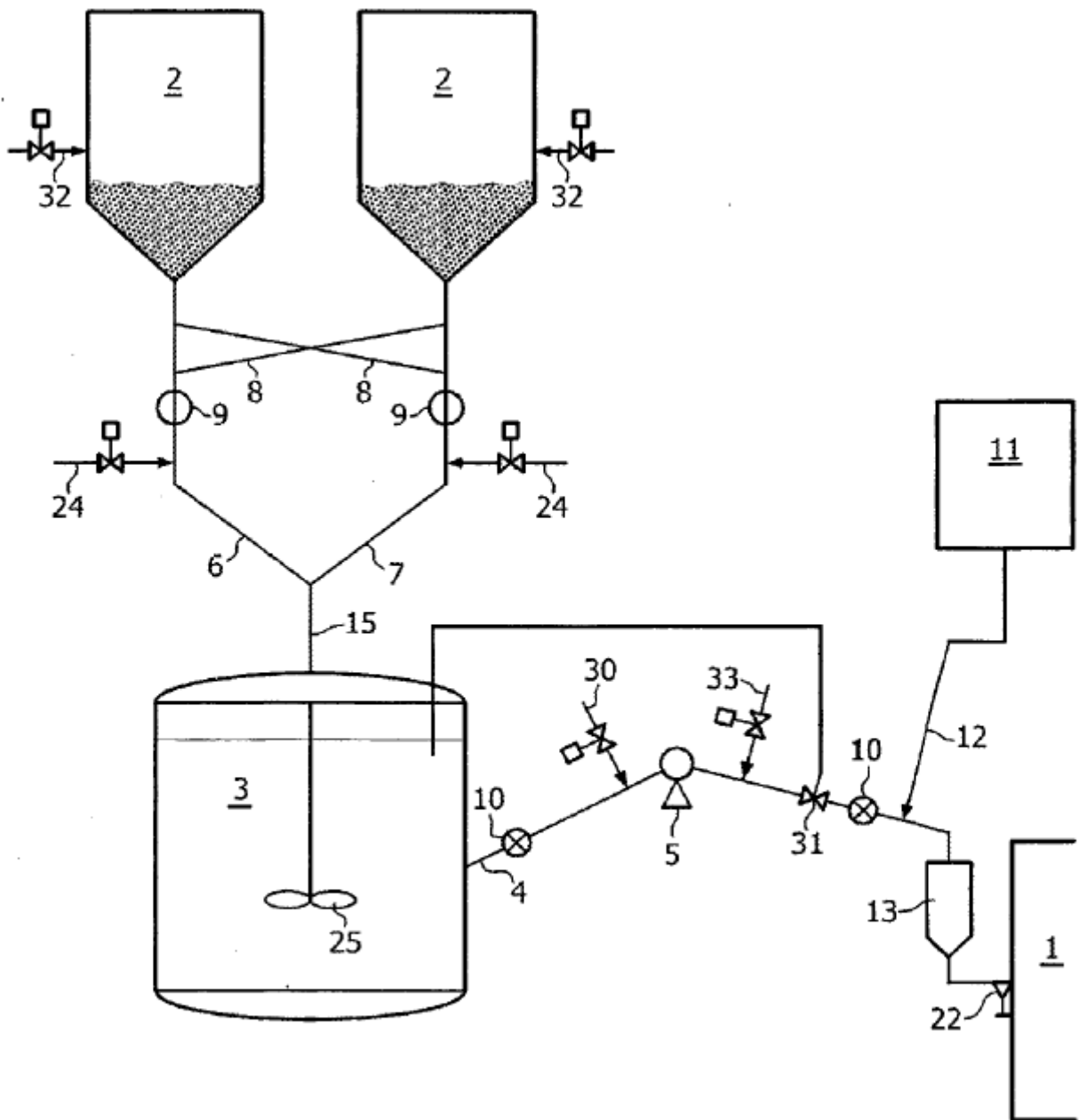


FIG. 1

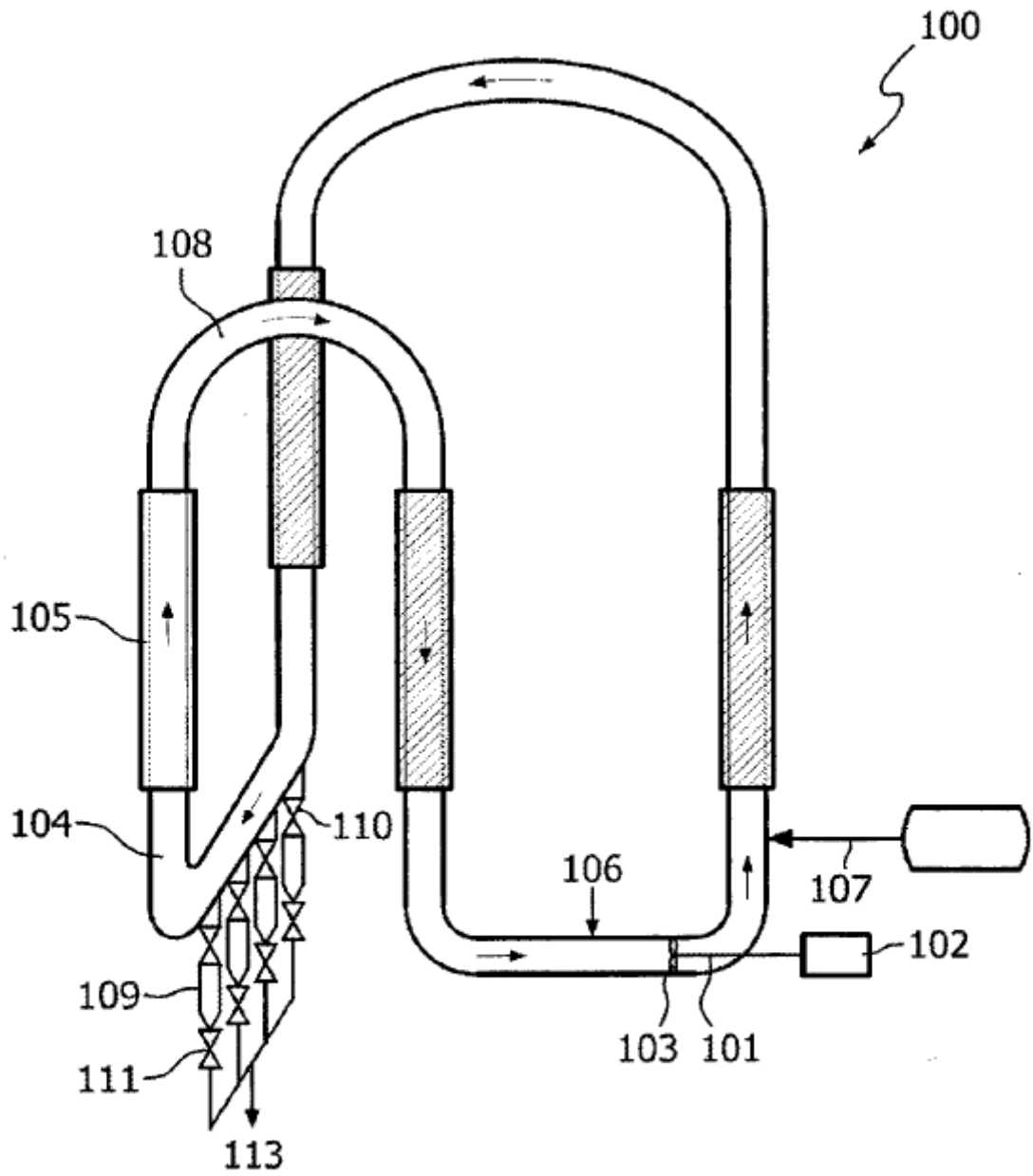


FIG. 2

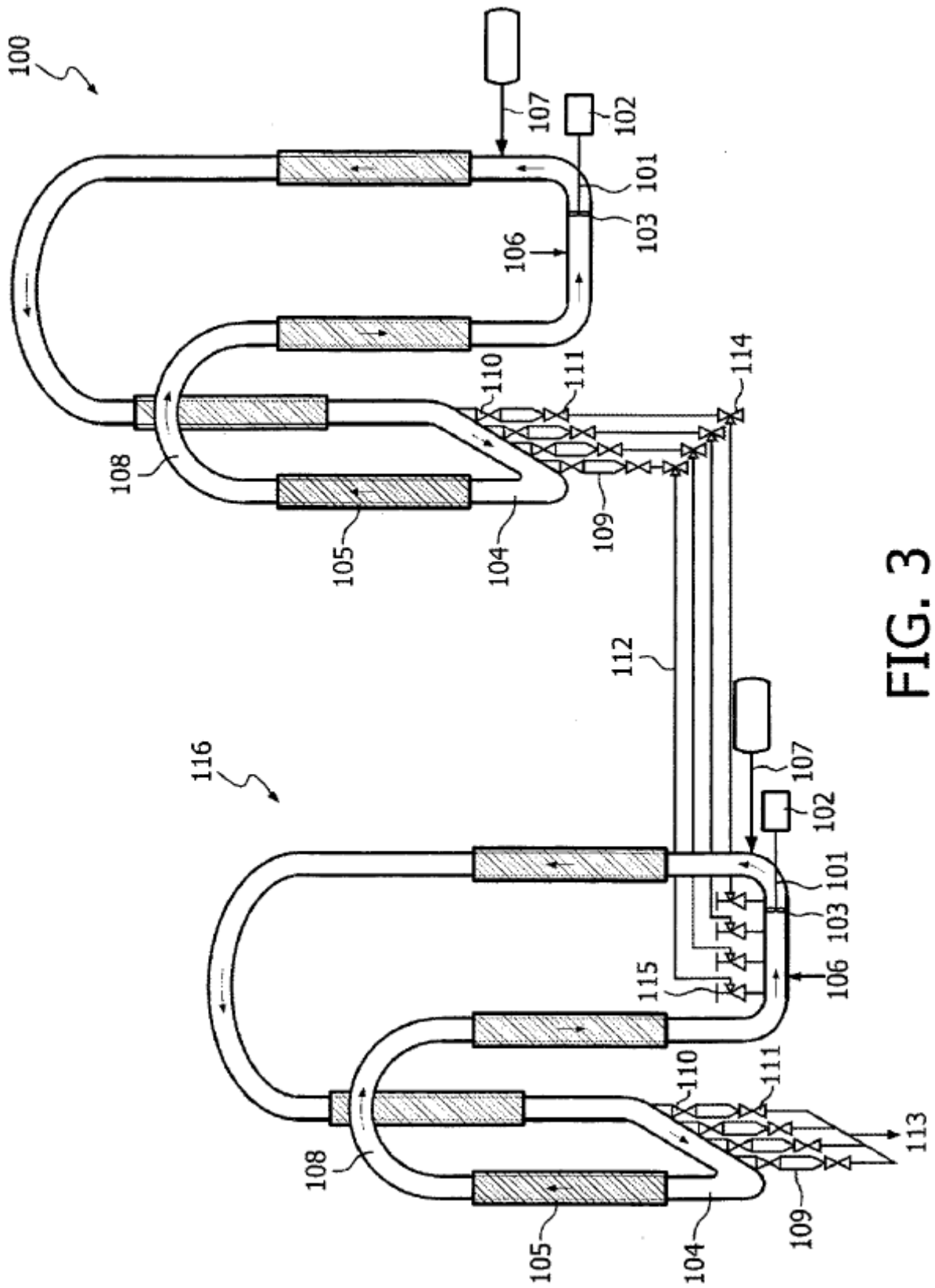


FIG. 3

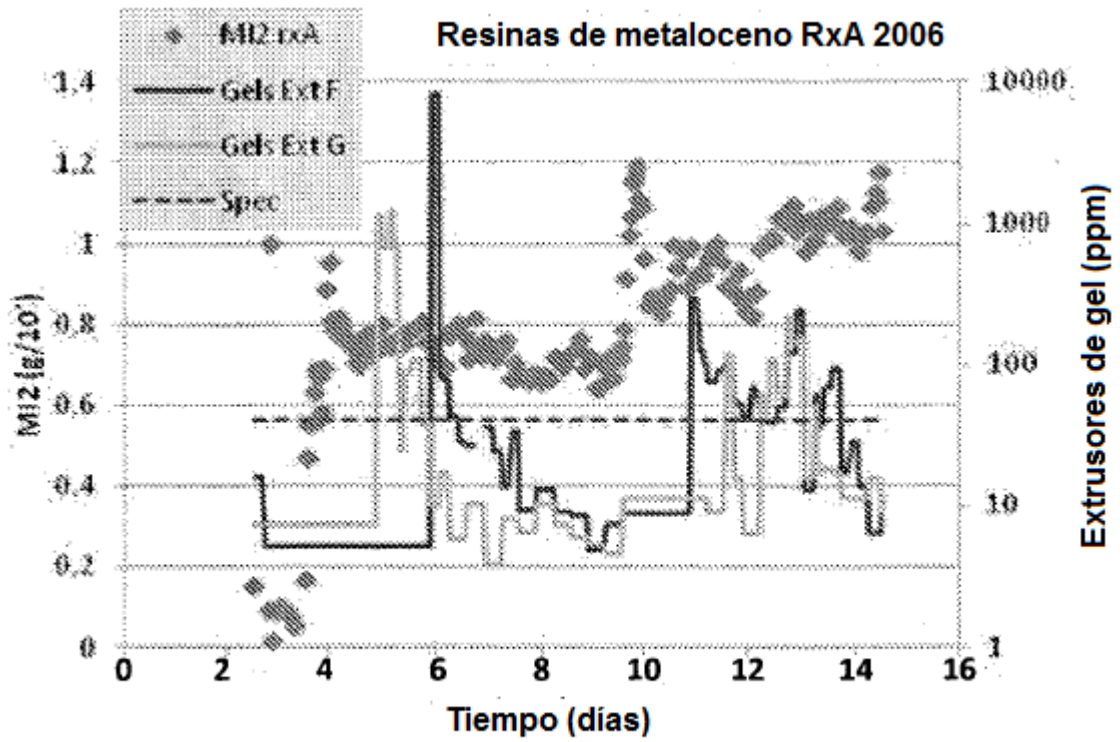


FIG. 4