

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 608**

51 Int. Cl.:

B01J 19/24 (2006.01)

C08F 2/14 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2010** **E 10726484 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.12.2014** **EP 2442903**

54 Título: **Procedimiento de polimerización con homogeneidad de polímero mejorada**

30 Prioridad:

18.06.2009 EP 09163053

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.02.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DEWACHTER, DAAN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 529 608 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 con homogeneidad de polímero mejorada

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la polimerización de un monómero de olefina. En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para la polimerización de un monómero de olefina y uno o más comonómeros opcionales en presencia de un catalizador de polimerización e hidrógeno, caracterizándose dicho procedimiento por un control mejorado de la concentración de hidrógeno en el reactor de polimerización. Además, la presente invención proporciona un sistema mejorado de alimentación de hidrógeno a un reactor de polimerización. Además, la presente invención proporciona un reactor de polimerización que comprende dicho sistema mejorado de alimentación de hidrógeno.

El problema técnico y la técnica anterior

Normalmente, las poliolefinas se producen por medio de polimerización de un monómero de olefina y uno o más comonómeros opcionales en un reactor de polimerización. La polimerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador de polimerización, e hidrógeno, que se usa como agente de terminación de cadena.

Las propiedades de las poliolefinas se controlan por medio de la elección apropiada de las condiciones de polimerización, tales como temperatura, presión y concentraciones de los componentes que forman el medio de polimerización, incluyendo los reaccionantes. Una de las propiedades importantes es el caudal en masa fundida, que proporciona un indicativo de la longitud media de las cadenas poliméricas. La longitud de cadena polimérica viene determinada esencialmente por la concentración de hidrógeno en el reactor de polimerización. Una concentración de hidrógeno elevada en el reactor conduce a cadenas poliméricas más cortas y, como consecuencia de ello, a una poliolefina que tiene un caudal en masa fundida más elevado. Por el contrario, una concentración de hidrógeno menor conduce a cadenas poliméricas más largas y, por tanto, a una poliolefina que tiene un caudal en masa fundida más bajo.

La concentración de hidrógeno que se requiere para producir una poliolefina de un caudal en masa fundida deseado depende del tipo de catalizador de polimerización. De este modo, cuando se produce una poliolefina de caudal idéntico en masa fundida, los catalizadores de polimerización con una baja sensibilidad frente a hidrógeno, tales como el catalizador basado en cromo, requieren una concentración de hidrógeno más elevada que los catalizadores de polimerización con una sensibilidad más elevada frente a hidrógeno, tal como por ejemplo los catalizadores de polimerización basados en metaloceno.

El control de la concentración de hidrógeno en el reactor de polimerización supone un reto particular, ya que generalmente la concentración de hidrógeno es baja en comparación con las concentraciones de otros componentes del medio de polimerización, tales como el monómero de olefina, ya que los cambios en la concentración de hidrógeno tienen un efecto grande sobre el caudal en masa fundida de la olefina. Por tanto, resulta muy importante controlar la concentración de hidrógeno, de la manera más precisa posible, hasta un punto de referencia pre-determinado, permitiendo de este modo la producción de una poliolefina con propiedades uniformes, no ya dentro de una campaña de producción individual, sino también de una campaña de producción a la siguiente.

El documento WO 2007/113308 del mismo solicitante divulga un procedimiento de polimerización que tiene un control mejorado de la concentración de hidrógeno en un reactor de polimerización, ya que la proporción de hidrógeno/monómero a lo largo de la trayectoria del reactor se controla por medio de la alimentación múltiple y separada espacialmente de hidrógeno a lo largo del reactor. Aunque el procedimiento de polimerización divulgado tiene la uniformidad y consistencia deseadas de las poliolefinas producidas con el presente procedimiento, el control de la concentración de hidrógeno no resulta todavía suficiente para los catalizadores de polimerización que presentan mucha respuesta frente a hidrógeno, tal como por ejemplo los catalizadores basados en metaloceno.

A la vista de lo anterior, sigue siendo necesario en la materia proporcionar un procedimiento para mejorar la polimerización de un monómero de olefina en un reactor de polimerización.

En particular, sigue siendo necesario proporcionar un procedimiento para la polimerización de un monómero de olefina en un reactor de polimerización, caracterizándose dicho procedimiento por un control mejorado de la concentración de hidrógeno en el reactor de polimerización.

De este modo, es un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento mejorado para la polimerización de un monómero de olefina.

Más en particular, es un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento de polimerización, que se caracteriza por un control mejorado de la concentración de hidrógeno en un reactor de polimerización durante la polimerización.

Es otro objetivo de la presente invención proporcionar un sistema mejorado de alimentación de hidrógeno para alimentar hidrógeno a un reactor de polimerización.

La presente invención además pretende proporcionar una poliolefina que tenga homogeneidad de composición mejorada y calidad mejorada.

- 5 Además, es un objetivo de la presente invención proporcionar una poliolefina que tenga una consistencia mejorada de caudal en masa fundida.

Breve descripción de la invención

- 10 Los inventores ahora han encontrado que se puede conseguir al menos uno de los objetivos anteriores cuando se alimenta hidrógeno al reactor de polimerización en una proporción bien definida de volumen de tubería de alimentación de hidrógeno con respecto a flujo másico de hidrógeno.

De este modo, la presente invención proporciona un procedimiento para la polimerización de un monómero de olefina y uno o más comonómeros opcionales en un reactor de polimerización, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de

- 15 (a) alimentar un monómero de olefina, uno o más comonómeros opcionales, al menos un catalizador de polimerización e hidrógeno al reactor de polimerización,
(b) polimerizar dicho monómero de olefina y uno o más monómeros opcionales para producir un polímero de olefina, y
(c) descargar dicho polímero de olefina desde el reactor de polimerización,

- 20 caracterizado porque el hidrógeno de la etapa (a) se alimenta en el reactor de polimerización con una proporción de volumen de tubería de alimentación de hidrógeno con respecto a flujo másico de hidrógeno de como máximo $5,0 \text{ l kg}^{-1} \text{ h}$.

Además, la presente invención proporciona un sistema de alimentación de hidrógeno para alimentar hidrógeno a un reactor de polimerización, para la polimerización de un monómero de olefina y uno o más comonómeros opcionales, comprendiendo dicho sistema de alimentación de hidrógeno

- 25 - al menos un punto de alimentación de hidrógeno para alimentar hidrógeno al reactor de polimerización,
- al menos un medio de control para controlar el flujo másico de hidrógeno, y
- al menos un medio de medición de flujo para determinar el flujo másico de hidrógeno hasta el reactor de polimerización,

- 30 en el que dicho sistema de alimentación de hidrógeno está configurado para alimentar hidrógeno al reactor de polimerización con una proporción de volumen de la tubería de alimentación de hidrógeno con respecto a flujo másico de hidrógeno de como máximo $5,0 \text{ l kg}^{-1} \text{ h}$,
en el que además dicho sistema de alimentación de hidrógeno comprende uno o más medios de mezcla para mezclar hidrógeno con el monómero de olefina y opcionalmente con uno o más comonómero(s) opcional(es), antes de la inyección en el reactor de polimerización.

- 35 Además, la presente invención proporciona un reactor de polimerización que comprende dicho sistema de alimentación de hidrógeno.

Se pretende que los procedimientos de polimerización que se pueden mejorar de acuerdo con la presente invención incluyan todas las polimerizaciones de un monómero de olefina y uno o más comonómeros en los que se usa hidrógeno para controlar la longitud de las cadenas poliméricas. La presente invención se divulga a continuación con detalle. La descripción únicamente se proporciona a modo de ejemplo y no limita la invención. Los números de referencia se refieren a las figuras anexas.

- 40

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una representación esquemática de una realización de un sistema de inyección de hidrógeno de acuerdo con la invención.

- 45 La Figura 2 es un gráfico que compara la estabilidad de flujo en masa fundida de una campaña de producción de acuerdo con la presente invención con la estabilidad de flujo en masa fundida de una campaña de producción que no se llevó a cabo de acuerdo con la presente invención. Las líneas rectas discontinuas paralelas al eje x representan los límites superior e inferior permitidos para MI2.

Descripción detallada de la invención

Para los fines de la presente invención, se entiende que el término "polimerización" incluye "copolimerización".

Para los fines de la presente invención, la expresión "polimerización en bloque" se refiere a una polimerización que usa un monómero de olefina líquido o supercrítico como medio de polimerización. Esto no excluye que estén presentes otros hidrocarburos que se originan a partir de la corriente de alimentación de olefina o que se generan en el propio reactor de polimerización. En el caso de la polimerización en bloque de propileno, no se excluye que el medio de polimerización comprenda hasta un 10 % en peso de propano.

Para los fines de la presente invención, la expresión "polimerización en suspensión" se refiere a una polimerización que se lleva a cabo en un diluyente líquido que está en condiciones de polimerización, es decir, la polimerización se lleva a cabo en un sistema que consiste esencialmente en una fase líquida y una fase sólida, en el que la fase líquida comprende un diluyente inerte, el monómero de olefina, uno o más comonómeros opcionales e hidrógeno y la fase sólida comprende al menos un catalizador de polimerización y la poliolefina.

Para los fines de la presente invención, la expresión "polimerización en fase gas" se refiere a una polimerización llevada a cabo en fase gaseosa.

La presente invención proporciona un procedimiento para la polimerización de un monómero de olefina y uno o más comonómeros opcionales en un reactor de polimerización, comprendiendo dicho procedimiento la etapa de alimentar un monómero de olefina, uno o más comonómeros opcionales, al menos un catalizador de polimerización e hidrógeno en el reactor de polimerización. Opcionalmente, también se alimenta un agente de activación que tiene acción ionizante en el reactor de polimerización. Opcionalmente, también se puede alimentar un diluyente que sea inerte en condiciones de polimerización en el reactor de polimerización. Dicho monómero de olefina y uno o más comonómeros opcionales se polimerizan posteriormente para producir un polímero de olefina (también denominado una "poliolefina").

Preferentemente, el monómero de olefina usado en la presente invención es una α -olefina. Más preferentemente, el monómero de olefina está seleccionado entre el grupo que consiste en etileno, propileno, buteno-1, iso-buteno, penteno-1, hexeno-1, 4-metilpenteno-1 y octeno-1. Del modo más preferido, el monómero de olefina es etileno o propileno.

Opcionalmente, el monómero de olefina se puede copolimerizar con uno más comonómeros, siendo dicho uno o más comonómeros diferentes del monómero de olefina. El tipo de comonómero no está particularmente limitado con tal de que uno o más comonómeros sean capaces de formar un copolímero con el monómero de olefina. No obstante, es preferible que uno o más comonómeros opcionales sean α -olefinas. Más preferentemente, uno o más comonómeros están seleccionados entre el grupo que consiste en etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, hexeno-1, 4-metil-penteno-1 y octeno-1. Si el monómero de olefina es etileno, los comonómeros más preferidos están seleccionados entre el grupo que consiste en buteno-1, hexeno-1 y octeno-1. Si el monómero de olefina es propileno, el comonómero más preferido es etileno.

No se pretende que el procedimiento de la presente invención se limite a un tipo específico de tecnología de polimerización ni a ningún tipo o forma específica de reactor de polimerización. Por ejemplo, se pueden usar en polimerización en bloques, polimerización en suspensión, o polimerización en fase gas. Dependiendo del monómero de olefina, se pueden preferir determinadas tecnologías de polimerización con respecto a otras. Por ejemplo, cuando el monómero de olefina es etileno, se prefiere la polimerización en suspensión o la polimerización en fase gas, y cuando el monómero de olefina es propileno, se prefiere la polimerización en bloque o la polimerización en fase gas.

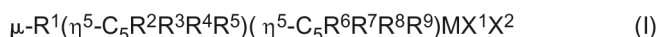
Los reactores de polimerización apropiados a los cuales se puede aplicar el procedimiento de la invención incluyen, pero sin limitarse a, reactores de tanque agitados, reactores de bucle, reactores en fase gas, reactores tubulares, autoclaves, y sus combinaciones. No obstante, es preferible que el reactor de polimerización usado en la presente invención sea un reactor de bucle o un reactor en fase gas. Del modo más preferido, es un reactor de bucle.

El procedimiento de polimerización de acuerdo con la presente invención también se puede aplicar si se conectan al menos dos reactores de polimerización en serie y se transfiere la poliolefina producida en un reactor al siguiente reactor de polimerización, en el que se continúa la reacción de polimerización, ya sea en las mismas condiciones de polimerización o en condiciones de polimerización diferentes, produciendo de este modo fracciones de poliolefina que tienen propiedades diferentes, tales como por ejemplo un peso molecular diferente. El procedimiento de la presente invención también se puede aplicar a uno cualquiera de los reactores de polimerización a los cuales se alimenta hidrógeno. Esto también puede ser más de uno o incluso todos los reactores de polimerización.

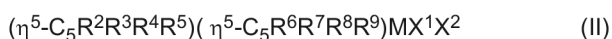
Las tecnologías de polimerización y los reactores usados en la presente invención se conocen bien por parte de la persona experta en la materia y no es necesaria su explicación con más detalle.

La polimerización en suspensión se lleva a cabo en un diluyente que es inerte en condiciones de polimerización. Los diluyentes apropiados incluyen, pero sin limitarse a, diluyentes de hidrocarburo tales como disolventes de hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, o versiones halogenadas de dichos disolventes. Los disolventes

- preferidos son hidrocarburos saturados, de cadena lineal o ramificada, C₁₂ o inferiores, hidrocarburos aromáticos o alicíclicos saturados C₅ a C₉ o hidrocarburos halogenados C₂ a C₆. Ejemplos ilustrativos no limitantes de diluyentes apropiados son propano, butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, metil ciclopentano, metil ciclohexano, isooctano, benceno, tolueno, xileno, cloroformo, clorobencenos, tetracloroetileno, dicloroetano y tricloroetano. De estos, se prefieren butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, metil ciclopentano, metil ciclohexano e isooctano. Si el monómero de olefina es etileno, el diluyente más preferido es isobutano. No obstante, debería quedar claro a partir de la presente invención que también se pueden aplicar otros diluyentes de acuerdo con la presente invención.
- La polimerización de un monómero de olefina y uno o más comonómeros opcionales se lleva a cabo en presencia de al menos un catalizador de polimerización. El catalizador de polimerización puede estar seleccionado entre el grupo que consiste en catalizadores de cromo, catalizadores de Ziegler-Natta y catalizadores de sitio único. Preferentemente, el catalizador de polimerización usado en la presente invención es un catalizador de Ziegler-Natta o un catalizador de sitio único. Del modo más preferido, es un catalizador de sitio único.
- La expresión "catalizadores de cromo" se refiere a catalizadores obtenidos por medio de deposición de óxido de cromo sobre un soporte, por ejemplo una sílice sobre un soporte de aluminio. Ejemplos ilustrativos de catalizadores de cromo comprenden, pero sin limitarse a, CrSiO₂ o CrAl₂O₃.
- La expresión "catalizador de Ziegler-Natta" se refiere a un catalizador de fórmula general MX_n, en la que M es un metal de transición seleccionado entre el grupo IV a VII, en el que X es un halógeno, y en el que n es la valencia del metal de transición. Preferentemente, M es un metal del grupo IV, grupo V o grupo VI, más preferentemente titanio, circonio o vanadio, y del modo más preferido titanio. Preferentemente, X es cloro o bromo, y del modo más preferido cloro. Ejemplos ilustrativos de los compuestos de metal de transición incluyen TiCl₃ y TiCl₄. En una realización particularmente preferida de la invención, dicho catalizador es un catalizador de tetracloruro de titanio (TiCl₄). Es preferible que el compuesto MX_n de metal de transición se encuentre sobre un soporte de haluro de magnesio, por ejemplo, cloruro de magnesio, en forma activa.
- Los catalizadores de polimerización de sitio único se caracterizan por el hecho de que tienen un único sitio de polimerización activo. Los grupos mejores conocidos de los catalizadores de polimerización de sitio único son los catalizadores basados en metaloceno y los denominados catalizadores de sitio único de geometría impedida. De estos, se prefieren los catalizadores basados en metaloceno.
- El metaloceno del catalizador basado en metaloceno se puede describir por medio de las siguientes fórmulas químicas para un metaloceno de puente.



y para un metaloceno que no forma puente



en la que

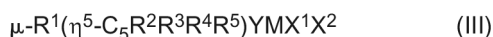
- el puente R¹ es -(CR¹⁰R¹¹)_p- o -(SiR¹⁰R¹¹)_p- con p = 1 o 2, preferentemente es -(SiR¹⁰R¹¹)₁-; M es un metal seleccionado entre Ti, Zr y Hf, preferentemente es Zr; X¹ y X² se escogen de manera independiente entre el grupo que consiste en halógeno, hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, arilo C₆-C₁₅, alquilarilo con alquilo C₁-C₁₀ y arilo C₆-C₁₅; R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹¹ están seleccionados cada uno de forma independiente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₅-C₇, arilo C₆-C₁₅, alquilarilo con alquilo C₁-C₁₀ y arilo C₆-C₁₅, o cualesquiera dos R vecinos pueden formar un anillo C₄-C₁₀ cíclico saturado o no saturado; cada R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹¹ puede a su vez estar sustituido de la misma forma.

Son ejemplos de metalocenos particularmente apropiados:

- dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio,
 dicloruro de bis(terc-butil-ciclopentadienil)circonio,
 dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(ciclopentadienil)circonio,
 dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(2-metil-ciclopentadienil)circonio,
 dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(3-metil-ciclopentadienil)circonio,
 dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(3-terc-butil-ciclopentadienil)circonio,
 dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(3-terc-butil-5-metil-ciclopentadienil)circonio,
 dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(2,4-dimetil-ciclopentadienil)circonio,
 dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(indenil)circonio,
 dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(2-metil-indenil)circonio,

dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(3-metil-indenil)circonio,
 dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(3-terc-butil-indenil)circonio,
 dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(4,7-dimetil-indenil)circonio,
 dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(tetrahidroindenil)circonio,
 dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(bencindenil)circonio,
 dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(3,3'-2-metil-bencindenil)circonio,
 dicloruro de dimetilsilanodiil-bis-(4-fenil-indenil)circonio,
 dicloruro de etilen-bis(indenil)circonio,
 dicloruro de etilen-bis(tetrahidroindenil)circonio,
 dicloruro de isopropiliden-(3-terc-butil-5-metil-ciclopentadienil)(fluorenil)circonio.

Los catalizadores de sitio único de geometría impedida comprenden un compuesto semi intercalado, que se puede describir por medio de la siguiente fórmula química



en la que

el puente R^1 es $-(\text{CR}^{10}\text{R}^{11})_p-$ o $-(\text{SiR}^{10}\text{R}^{11})_p-$ con $p = 1$ o 2 , preferentemente es $-(\text{SiR}^{10}\text{R}^{11})-$;
 M es un metal seleccionado entre Ti, Zr y Hf, preferentemente es Zr;
 X^1 y X^2 se escogen de manera independiente entre el grupo que consiste en halógeno, hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{15}$, alquilarilo con alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ y arilo $\text{C}_6\text{-C}_{15}$;
 R^2 , R^3 , R^4 y R^5 están seleccionados cada uno de forma independiente entre el grupo que consiste en alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_7$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{15}$, alquilarilo con alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ y arilo $\text{C}_6\text{-C}_{15}$, o cualesquiera dos R vecinos pueden formar un anillo $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ cíclico saturado o no saturado; cada R^2 , R^3 , R^4 y R^5 puede a su vez estar sustituido de la misma forma, e
 Y es un grupo capaz de coordinarse al metal M, tal como por ejemplo $\text{NR}^{12}\text{R}^{13}$, $\text{PR}^{12}\text{R}^{13}$, OR^{12} o SR^{12} , estando cada R^{12} y R^{13} seleccionado de forma independiente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_7$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{15}$, alquilarilo con alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ y arilo $\text{C}_6\text{-C}_{15}$, o cualesquiera dos R vecinos pueden formar un anillo $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ cíclico saturado o no saturado; cada R^{12} y R^{13} puede a su vez estar sustituido de la misma forma.

Se puede encontrar una revisión de los catalizadores de polimerización basados en metalloceno, por ejemplo, en L. Resconi y col., Chemical Reviews 2000, 100, 1253-1345. Por ejemplo, una revisión de los catalizadores de sitio único de geometría impedida en la solicitud de patente europea EP-A-0416815, o en H. Braunschweig y col., Coordination Chemistry Reviews 250 (2006) 2691-2720.

Preferentemente, los catalizadores de polimerización basados en metalloceno y los catalizadores de sitio único de geometría impedida usados en la presente invención comprenden un soporte.

Preferentemente, los catalizadores usados junto con la presente invención se activan con un agente de activación que tiene acción ionizante.

Dichos catalizadores y agentes de activación se encuentran comercialmente disponibles y se conocen bien por parte de la persona experta en la materia. Por tanto, no es necesario su descripción con más detalle.

Se usa hidrógeno para controlar la longitud de cadena molecular de los polímeros producidos en el procedimiento de polimerización de la presente invención. Cuanto mayor sea la concentración de hidrógeno del reactor, menor es el caudal en masa fundida del polímero, y vice versa. Debido a que el caudal en masa fundida tiene una influencia directa sobre la aptitud de procesamiento del polímero en los procedimientos de transformación, es decir, la formación de película, y la consistencia del producto, resulta importante la capacidad de controlar estrechamente la concentración de hidrógeno y minimizar las variaciones en el reactor.

En el contexto de la presente solicitud, el término "consistencia" se refiere a la consistencia del producto dentro de un lote de polímero concreto producido, pero también a la consistencia de un lote de polímero producido al siguiente.

Con esta finalidad, es un elemento esencial de la presente invención que el hidrógeno se alimente al reactor de polimerización con una proporción de volumen de tubería de alimentación de hidrógeno con respecto a flujo másico de hidrógeno de como máximo $5,0 \text{ l kg}^{-1} \text{ h}$, preferentemente de como máximo $4,0 \text{ l kg}^{-1} \text{ h}$, más preferentemente de como máximo $3,0 \text{ l kg}^{-1} \text{ h}$, incluso más preferentemente de como máximo $2,0 \text{ l kg}^{-1} \text{ h}$ y del modo más preferido de como máximo $1,0 \text{ l kg}^{-1} \text{ h}$. Preferentemente, la proporción de volumen de tubería de alimentación de hidrógeno con respecto a flujo másico de hidrógeno es de al menos $0,001 \text{ l kg}^{-1} \text{ h}$, y del modo más preferido al menos $0,01 \text{ l kg}^{-1} \text{ h}$. El volumen de la tubería de alimentación de hidrógeno es el volumen de la tubería de alimentación de hidrógeno entre el medio de control de flujo de hidrógeno y la entrada al interior del reactor de polimerización. Es preferible que el volumen de la tubería de alimentación de hidrógeno sea lo más pequeño posible.

El hidrógeno se alimenta en el reactor de polimerización a través de al menos un punto de alimentación de hidrógeno (o inyección). Preferentemente, el hidrógeno se alimenta en el reactor de polimerización a través de al menos dos puntos de alimentación de hidrógeno, por ejemplo dos, tres, cuatro, cinco, seis, siete u ocho puntos de alimentación.

- 5 De acuerdo con la presente invención, en una realización preferida, se proporciona un procedimiento que comprende mezclar hidrógeno con el monómero de olefina y opcionalmente con uno o más comonómero(s) opcional(es), antes de la inyección en el reactor de polimerización. De este modo, se pueden alimentar el monómero de olefina e hidrógeno de manera conjunta en proporciones apropiadas, por ejemplo a través de al menos una entrada de alimentación común. Debido a que se usa al menos una entrada de alimentación común para introducir el
- 10 hidrógeno en el reactor de polimerización, para los fines de la presente solicitud, se tiene que considerar un punto de alimentación de hidrógeno aunque la persona experta reconozca que al menos la entrada de alimentación común puede requerir medios diferentes de control de flujo etc, en comparación con una tubería de hidrógeno puro. En el caso de mezclar hidrógeno con el monómero de olefina y opcionalmente con uno o más comonómero(s) opcional(es), antes de la inyección en el reactor de polimerización, el volumen de la tubería de alimentación de hidrógeno es el volumen de la tubería de alimentación de hidrógeno entre el medio de control de flujo de hidrógeno y
- 15 la entrada al medio de mezcla, en el cual se mezclan hidrógeno y el monómero de olefina y opcionalmente uno o más comonómero(s) opcional(es).

- La presente invención resulta particularmente ventajosa si el reactor de polimerización tiene una forma alargada. Preferentemente el reactor de polimerización tiene una proporción de longitud con respecto a diámetro de al menos 2, preferentemente de al menos 5, y del modo más preferido de al menos 10. En el caso de dicho reactor de polimerización alargado, es preferible que haya al menos dos puntos de alimentación de hidrógeno a lo largo de la trayectoria del reactor, por ejemplo dos, tres, cuatro, cinco, seis, siete u ocho puntos de alimentación. El término "trayectoria" y la expresión "trayectoria de flujo" del reactor se usan de forma sinónima y se definen como la ruta interna que sigue la corriente de reaccionante y el polímero producido en el reactor.
- 20

- 25 Preferentemente, al menos los dos puntos de alimentación de hidrógeno se ubican espacialmente uno separado de otro. En el caso de un reactor de polimerización alargado, es preferible que al menos los dos puntos de alimentación de hidrógeno estén ubicados espacialmente separados uno de otro, a lo largo de la trayectoria del reactor, más preferentemente en distancias iguales uno de otro, a lo largo de la trayectoria del reactor. Dicha configuración de los puntos de alimentación de hidrógeno contribuye a mantener la concentración de hidrógeno en el reactor de polimerización en un valor lo más uniforme posible. Alternativamente, se pueden proporcionar al menos los dos puntos de alimentación de hidrógeno en posiciones que no son equidistantes en el reactor.
- 30

Se pueden escoger ubicaciones particularmente apropiadas para los puntos de alimentación de hidrógeno en función de los parámetros de reacción, tales como temperatura de reacción, proporción entre las concentraciones de hidrógeno y monómero, flujo de reaccionante, etc.

- 35 En el caso de un reactor de bucle, preferentemente, al menos un punto de alimentación de hidrógeno se encuentra ubicado cerca de los codos superior o inferior del reactor de bucle. En una realización más preferida, al menos uno de los puntos de alimentación de hidrógeno se ubica aguas abajo de un medio de circulación, y en posición adyacente al mismo, tal como por ejemplo una bomba de reactor, que hace circular direccionalmente la suspensión de polímero a lo largo de la trayectoria del reactor.

- 40 A condición de que existan al menos dos puntos de alimentación de hidrógeno, es preferible que el flujo másico de hidrógeno se controle por separado para cada tubería de alimentación de hidrógeno, lo que conduce a al menos dos puntos de alimentación de hidrógeno. En una realización, cada tubería de alimentación de hidrógeno está provista o conectada a un medio de control de flujo separado para controlar el flujo másico de hidrógeno al interior del reactor. En otra realización, el número de medios para el control de flujo es menor que el número de puntos de alimentación de hidrógeno. El medio de control de flujo múltiple se puede separar espacialmente, o se puede centralizar y cerrar uno con respecto a otro en cuanto a espacio.
- 45

Se puede descargar el polímero de olefina producido a partir del reactor de polimerización. Esto se puede a través de un medio de descarga continuo o discontinuo, tal como por ejemplo por medio de ramas de sedimentación.

- 50 Las ventajas de la presente invención son las más evidentes para los reactores de polimerización que tienen una proporción elevada de longitud con respecto a diámetro. Un ejemplo de procedimiento de polimerización particularmente apropiado es una polimerización en un reactor de bucle, en combinación con catalizadores de polimerización que tienen una elevada respuesta de hidrógeno, en particular catalizadores basados en metaloceno.

- 55 El solicitante ha mostrado que la alimentación de hidrógeno en la proporción anterior de volumen de la tubería de alimentación de hidrógeno con respecto a flujo másico permite amortiguar las fluctuaciones de las concentraciones de hidrógeno en el reactor. Manteniendo la proporción de volumen de la tubería de alimentación de hidrógeno con respecto a flujo másico de hidrógeno en un nivel apropiado al tiempo que se alimenta hidrógeno al reactor, el presente procedimiento proporciona ventajosamente un control mejorado de las propiedades de los polímeros preparados, en particular caudal en masa fundida, peso molecular y distribución de peso molecular. El presente

procedimiento, de este modo, también permite obtener polímeros que tienen una homogeneidad composicional mejorada, en particular consistencia de caudal en masa fundida particularmente mejorada.

De manera muy sorprendente, se ha encontrado que el control mejorado de la concentración de hidrógeno en el reactor de polimerización también conduce a una estabilidad mejorada del reactor. En particular, esta mejora queda evidenciada por la estabilidad mejorada de la temperatura del reactor. Llevando a cabo la polimerización en condiciones más estables, permite la operación del reactor de polimerización más próximo a sus límites de diseño físico, aumentando de este modo el rendimiento de polímero.

De este modo, el solicitante ha encontrado de manera muy sorprendente que el procedimiento de polimerización de la presente invención permite mejorar la calidad de polímero y al mismo tiempo aumentar la producción de polímero de un reactor de polimerización.

La presente invención también se puede aplicar cuando se conectan en serie dos o más reactores de polimerización. En este caso, se transfiere el polímero de olefina descargado del primer reactor de polimerización hasta un segundo reactor de polimerización, en el que se continúa la reacción de polimerización en condiciones de polimerización similares o diferentes. Si se usan condiciones de polimerización diferentes, los polímeros de olefina producidos en cada reactor de polimerización tienen propiedades diferentes. Por ejemplo, si los polímeros de olefina producidos en los reactores tienen pesos moleculares diferentes, la composición de polímero resultante tiene una distribución de peso molecular bimodal (cuando se usan dos reactores) o incluso multimodal (cuando se usan dos o más reactores).

Si se lleva a cabo la polimerización en dos o más reactores de polimerización conectados en serie, se alimenta un monómero de olefina y uno o más comonómeros opcionales en cada reactor. No obstante, dependiendo de la composición de polímero de olefina que se produzca, puede que no sea necesario o puede resultar indeseable alimentar al menos un catalizador de polimerización, e hidrógeno en cualquiera o en todos los reactores de polimerización posteriores.

Si la polimerización se lleva a cabo en dos o más reactores de polimerización conectados en serie, es preferible alimentar hidrógeno, siempre que se requiera, a uno cualquiera o a todos los reactores de polimerización respectivos en la misma proporción de volumen con respecto a tasa de alimentación que se ha definido anteriormente en la presente solicitud.

Para mejorar más el control de la concentración de hidrógeno en uno cualquiera de los reactores de polimerización en los cuales se alimenta hidrógeno, es preferible que el número y ubicaciones de puntos de alimentación de hidrógeno en el(los) respectivo(s) reactor(es) sea como se ha definido anteriormente para un reactor de polimerización individual.

Sistema de alimentación de hidrógeno

La presente invención también proporciona un sistema de alimentación de hidrógeno para alimentar hidrógeno a un reactor de polimerización. El sistema de alimentación de hidrógeno se caracteriza porque se alimenta hidrógeno al reactor de polimerización en una proporción de volumen de la tubería de alimentación de hidrógeno con respecto a flujo másico de como máximo $5,0 \text{ l kg}^{-1} \text{ h}$, preferentemente de como máximo $4,0 \text{ l kg}^{-1} \text{ h}$, más preferentemente como máximo de $3,0 \text{ l kg}^{-1} \text{ h}$, incluso más preferentemente de como máximo $2,0 \text{ l kg}^{-1} \text{ h}$, y del modo más preferido de como máximo $1,0 \text{ l kg}^{-1} \text{ h}$. Preferentemente, la proporción de volumen de tubería de alimentación de hidrógeno con respecto a flujo másico es al menos de $0,001 \text{ l kg}^{-1} \text{ h}$, y del modo más preferido de al menos $0,01 \text{ l kg}^{-1} \text{ h}$.

El sistema de alimentación de hidrógeno de la presente invención comprende al menos un punto de alimentación de hidrógeno para alimentar hidrógeno al reactor de polimerización, como se ha divulgado anteriormente en la presente solicitud.

Adicionalmente, el sistema de alimentación de hidrógeno de la presente invención comprende uno o más medios de control para controlar el flujo másico de hidrógeno al reactor de polimerización.

Además, el sistema de alimentación de hidrógeno de la presente invención comprende uno o más medios de medición de flujo para determinar la cantidad de hidrógeno, es decir, el flujo másico de hidrógeno, que se alimenta al reactor de polimerización. Preferentemente, dicho medio de medición de flujo es un flujímetro de tipo Coriolis o un flujímetro de tipo gravimétrico.

A condición de que existan al menos dos puntos de alimentación de hidrógeno, es preferible que el flujo másico de hidrógeno se controle por separado para cada tubería de alimentación de hidrógeno, lo que conduce a al menos dos puntos de alimentación de hidrógeno. En una realización, cada tubería de alimentación de hidrógeno está provista o conectada a un medio de control de flujo separado para controlar el flujo másico de hidrógeno al interior del reactor. En otra realización, el número de medios de control de flujo es menor que el número de puntos de alimentación de hidrógeno. El medio de control de flujo múltiple se puede separar espacialmente, o se pueden centralizar y estar cercar uno de otro, en cuanto a espacio.

Preferentemente, el sistema de inyección de hidrógeno de la presente invención también puede comprender uno o más medios de mezcla para mezclar hidrógeno con el monómero de olefina y opcionalmente con uno o más comonómero(s) opcional(es) antes de la inyección al interior del reactor de polimerización.

Preferentemente, el sistema de alimentación de hidrógeno de la presente invención está diseñado para minimizar las fugas. Esto resulta deseable por motivos de seguridad de la planta pero también por motivos de precisión de flujo. Se ha encontrado que las fugas del sistema de alimentación de hidrógeno conducen a variaciones en las cantidades de hidrógeno que realmente se alimentan al reactor de polimerización y, en consecuencia, tienen como resultado la producción de una poliolefina con propiedades no uniformes. Por tanto, es preferible que todas las conexiones entre los tubos, válvulas, medidores de flujo y cualesquiera otros elementos presentes en el sistema de alimentación de hidrógeno de la presente invención sean conexiones soldadas en lugar de conexiones de tipo rosca.

El sistema de alimentación de la presente invención también se caracteriza porque el volumen de la tubería de alimentación de hidrógeno entre el medio de control de flujo y el reactor de polimerización queda minimizado tanto como resulte posible. Por tanto, es preferible eliminar todas las derivaciones de válvulas y medidores de flujo. En lugar de ello, el sistema de alimentación de hidrógeno de la presente invención se basa en un sistema de al menos dos sistemas dobles de flujo y bloque en paralelo.

De este modo, la presente invención también se refiere a un reactor de polimerización que comprende el sistema de alimentación de hidrógeno de la presente invención. Además, el sistema de hidrógeno puede estar formado por uno cualquiera de los reactores de polimerización, si se conectan en serie dos o más reactores de polimerización.

En referencia ahora a la Figura 1, se ilustra una realización de un sistema de inyección de hidrógeno de acuerdo con la presente invención, en combinación con un reactor de polimerización individual, que viene representando esquemáticamente por un reactor de bucle, pero que puede ser cualquier otro tipo de reactor de polimerización. Se regula el flujo de hidrógeno a través de un medio de control de flujo, que puede ser por ejemplo una válvula de control de flujo. Se mide el flujo de hidrógeno a través del flujímetro 106. La función de la válvula de retención 108 es evitar cualquier flujo en retroceso desde el reactor de polimerización al interior del sistema de alimentación de hidrógeno. Se pueden usar las válvulas 102, 105 y 110 para interrumpir las partes del sistema de inyección de hidrógeno en caso de mantenimiento, etc. Se pueden usar las válvulas 103, 107 y 109 para purgar el sistema de alimentación de hidrógeno.

Reactor de polimerización

La presente invención proporciona también un reactor de polimerización que comprende el sistema de alimentación de hidrógeno de la presente invención.

El tipo de reactor de polimerización al cual se puede aplicar el procedimiento de la presente invención incluye, pero sin limitarse a, reactores de tanque agitados, reactores de bucle, reactores en fase gas, reactores tubulares, autoclaves y sus combinaciones. No obstante, es preferible que el reactor de polimerización usado en la presente invención sea un reactor de bucle o un reactor en fase gas. No obstante, lo más preferido es que sea un reactor de bucle, que comprenda

- una pluralidad de tuberías interconectadas que definen una trayectoria de flujo para una suspensión polimérica, consistiendo esencialmente dicha suspensión en monómero, uno o más comonómero(s) opcional(es) tales como por ejemplo 1-hexeno, un catalizador de polimerización, un diluyente líquido y partículas poliméricas sólidas de etileno,
- un medio para alimentar el monómero, uno o más comonómero(s) opcional(es), y un diluyente en el reactor,
- un medio para alimentar el catalizador de polimerización en el reactor,
- al menos un medio de circulación, tal como una bomba o un compresor, apropiado para mantener la suspensión de polímero en circulación en dicho reactor, y
- un medio para la descarga de la suspensión de polímero a partir del reactor de polimerización.

Dicho medio para la descarga de suspensión de polímero puede ser

- una o más ramas de sedimentación conectadas a las tuberías de dicho reactor para sedimentar la suspensión de polímero, y
- una o más tuberías para descargar la suspensión de polímero sedimentada fuera del reactor,

o alternativamente un sistema de extracción continua de suspensión de polímero.

En una realización preferida, la presente invención proporciona dos reactores de polimerización conectados en serie, en los que uno cualquiera o ambos reactores de polimerización comprenden el sistema de alimentación de hidrógeno de la presente invención. El reactor de polimerización más preferido es un reactor de bucle.

Ejemplos

Se demuestran las ventajas de la presente invención por medio de los siguientes ejemplos.

Se copolimerizaron etileno y 1-hexeno en un reactor de bucle de suspensión con un volumen de reacción de aproximadamente 100 m³ en presencia de un catalizador de polimerización basado en metalloceno sobre soporte en condiciones de polimerización normalizadas usando isobutano como diluyente. El copolímero de etileno-hexeno resultante tuvo una densidad objetivo de 0,934 cm³ (medida de acuerdo con ASTM-D 1505 a 23 °C) y MI2 objetivo (medido de acuerdo con ISO 1133, condición D, a una temperatura de 190 °C y una carga de 2,16 kg). Se alimentó hidrógeno gas al reactor de polimerización en las proporciones de volumen de tubería de alimentación de hidrógeno con respecto a flujo másico de hidrógeno que se indican en la Tabla 1.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo Comparativo 1
Tubería de alimentación de hidrógeno			
Diámetro (m)	0,003125	0,0125	0,0375
Longitud (m)	20	10	70
Volumen (l)	0,153	1,227	77,273
Hidrógeno			
Flujo másico (g h ⁻¹)	195	526,5	1053
Proporción (l kg ⁻¹ h)	0,79	2,33	73
Homogeneidad de caudal en masa fundida de polietileno	Muy buena	Buena	Mala

La evolución del índice MI2 en masa fundida durante las campañas de producción del ejemplo 1 y ejemplo comparativo 1 se ilustran gráficamente en la Figura 2. Los datos del ejemplo 1 muestran claramente que el procedimiento de polimerización de acuerdo con la presente invención permite un control muy mejorado del índice en masa fundida, es decir, el índice de flujo en masa fundida se encuentra dentro del intervalo deseado de índice en masa fundida. Por medio de comparación, los datos del ejemplo 1 con frecuencia se salen fuera del intervalo deseado de índice en masa fundida, lo que en la Figura 2 viene indicado por medio de las líneas rectas discontinuas paralelas al eje x.

Permitiendo que la producción de etileno sea coherente con el intervalo deseado de índice en masa fundida, se mejora la homogeneidad composicional del polietileno y es preciso degradar la calidad de menos material para su desviación del índice de flujo en masa fundida.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de polimerización de un monómero de olefina y uno o más comonómeros opcionales en un reactor de polimerización, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de
 - (a) alimentar un monómero de olefina, uno o más comonómeros opcionales, al menos un catalizador de polimerización e hidrógeno al reactor de polimerización,
 - (b) polimerizar dicho monómero de olefina y el uno o más monómeros opcionales para producir un polímero de olefina, y
 - (c) descargar dicho polímero de olefina del reactor de polimerización,**caracterizado porque** el hidrógeno de la etapa (a) es alimentado al reactor de polimerización en una proporción de volumen de tubería de alimentación de hidrógeno con respecto a flujo másico de hidrógeno de como máximo 5,0 l kg⁻¹ h.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el hidrógeno de la etapa (a) es alimentado al reactor de polimerización en una proporción de volumen de tubería de alimentación de hidrógeno con respecto a flujo másico de hidrógeno dentro del intervalo de 0,001 l kg⁻¹ h a 5,0 l kg⁻¹ h.
3. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado además porque** la etapa (a) incluye alimentar un diluyente que es inerte bajo las condiciones de polimerización.
4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado además porque** la etapa (a) incluye alimentar al menos un agente de activación que tiene una acción ionizante.
5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el hidrógeno es alimentado al reactor de polimerización a través de al menos dos puntos de alimentación de hidrógeno.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que al menos dos puntos de alimentación de hidrógeno están ubicados espacialmente separados uno de otro.
7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el reactor de polimerización tiene una forma alargada.
8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el reactor de polimerización es un reactor de bucle.
9. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos un catalizador de polimerización es un catalizador Ziegler-Natta o un catalizador de polimerización de sitio único o una mezcla de estos.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sistema de alimentación de hidrógeno es usado para alimentar hidrógeno a un reactor de polimerización para la polimerización de un monómero de olefina y uno o más comonómeros opcionales, comprendiendo el sistema de alimentación de hidrógeno
 - al menos un punto de alimentación de hidrógeno para alimentar hidrógeno al reactor de polimerización,
 - al menos un medio de control para controlar el flujo másico de hidrógeno, y
 - al menos un medio de medición de flujo para determinar el flujo másico de hidrógeno al reactor de polimerización,**caracterizado** dicho sistema de alimentación de hidrógeno **porque** hidrógeno es alimentado al reactor de polimerización en una proporción de volumen de la tubería de alimentación de hidrógeno con respecto a flujo másico de como máximo 5,0 l kg⁻¹ h.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el sistema de alimentación de hidrógeno comprende uno o más medios de mezcla para mezclar hidrógeno con el monómero de olefina y opcionalmente con el uno o más comonómeros opcionales, antes de la alimentación al interior del reactor de polimerización.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el reactor de polimerización es un reactor de bucle de polimerización apropiado para la polimerización de un monómero, preferentemente etileno, con uno o más comonómero(s) de olefina opcional(es), que comprende:
 - una pluralidad de tuberías interconectadas que definen una vía de flujo para una suspensión de polímero, consistiendo esencialmente dicha suspensión en monómero, uno o más comonómero(s) opcional(es), tales como por ejemplo 1-hexeno, un catalizador de polimerización, un diluyente líquido y partículas sólidas de polímero de etileno,
 - un medio para alimentar el monómero, uno o más comonómero(s) opcional(es) y el diluyente en el reactor,
 - un medio para alimentar el catalizador de polimerización en el reactor,
 - al menos un medio de circulación apropiado para mantener la suspensión de polímero en circulación en dicho reactor, y
 - un medio para descargar la suspensión de polímero del reactor de polimerización.

13. Un sistema de alimentación de hidrógeno para alimentar hidrógeno a un reactor de polimerización para la polimerización de un monómero de olefina y uno más comonómeros opcionales, comprendiendo dicho sistema de alimentación de hidrógeno
- al menos un punto de alimentación de hidrógeno para alimentar hidrógeno al reactor de polimerización,
 - al menos un medio de control para controlar el flujo másico de hidrógeno, y
 - al menos un medio de medición de flujo para determinar el flujo másico de hidrógeno al reactor de polimerización,
- 5 en el que dicho sistema de alimentación de hidrógeno está configurado para alimentar hidrógeno al reactor de polimerización en una proporción de volumen de la tubería de alimentación de hidrógeno con respecto a flujo másico de hidrógeno de como máximo $5,0 \text{ l kg}^{-1} \text{ h}$;
- 10 en el que además dicho sistema de alimentación de hidrógeno comprende uno o más medios de mezcla para mezclar hidrógeno con el monómero de olefina y opcionalmente con uno o más comonómero(s) opcional(es), antes de la inyección en el interior del reactor de polimerización.
14. Un sistema de alimentación de hidrógeno de acuerdo con la reivindicación 13, en el que al menos uno de los
- 15 siguientes es cierto:
- al menos un medio de medición de flujo es un flujímetro de tipo Coriolis o un flujímetro de tipo gravimétrico;
 - el sistema de alimentación de hidrógeno comprende elementos diferentes incluyendo tubos, válvulas y medidores de flujo, y todas las conexiones entre los diferentes elementos presentes en el sistema de alimentación de hidrógeno están soldadas.
- 20 15. Reactor de polimerización que comprende el sistema de alimentación de hidrógeno de la reivindicación 13 o reivindicación 14.

Figure 1

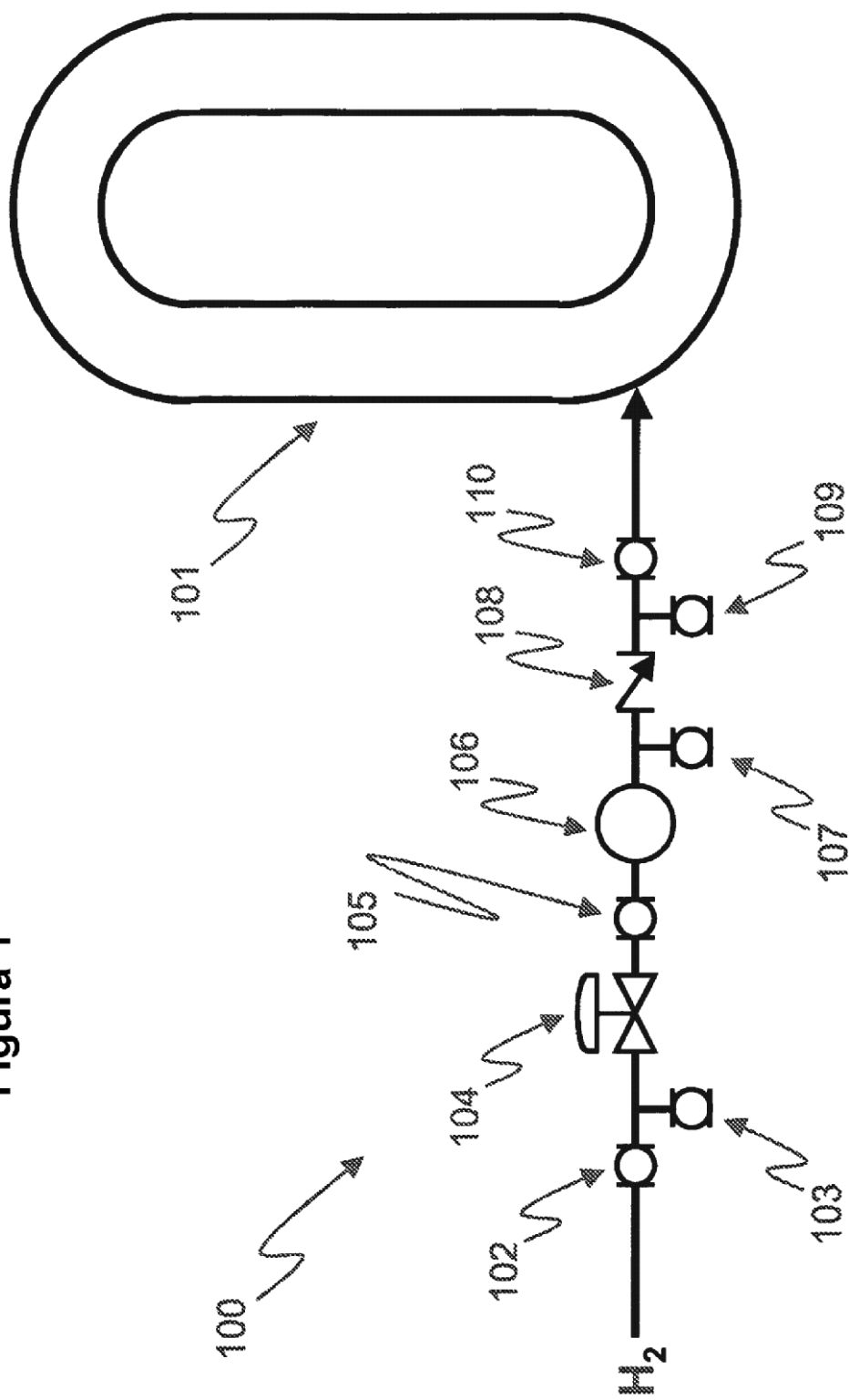


Figura 2

