

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 425**

51 Int. Cl.:

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.09.2009 E 09811848 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015 EP 2342235**

54 Título: **Procedimiento para alimentar etileno a reactores de polimerización**

30 Prioridad:

05.09.2008 US 191136 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.06.2015

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING
COMPANY (100.0%)
1545 Route 22 East P.O. Box 900
Annandale, NJ 08801-0900, US**

72 Inventor/es:

**KISS, GABOR;
REYNOLDS, ROBERT P.;
CHU, JOHN W.;
LATTNER, JAMES R. y
MOHN, GARY D.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 537 425 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 alimentar etileno a reactores de polimerización.

Antecedentes

Campo

- 5 La presente descripción se refiere al campo de polimerización de olefinas. Más en particular se refiere a procedimientos para alimentar monómero de etileno a uno o más reactores de polimerización. Incluso más en particular, la presente descripción se refiere a procedimientos para alimentar monómero de etileno disuelto en uno o más monómeros C₃-C₂₀ y/o hidrocarburos alifáticos o aromáticos saturados C₄-C₂₀ y combinaciones de los mismos para mejorar el control de la composición de las corrientes de alimentación de entrada del reactor y para reducir los
10 costes de inversión y de funcionamiento asociados a la alimentación de etileno en la producción de polímeros que contienen etileno y mezclas de polímeros.

Descripción de la técnica relacionada

- 15 En los procedimientos de la técnica anterior para fabricar copolímeros de etileno y olefinas superiores C₃-C₂₀ en sistemas de polimerización que funcionan en una fase líquida o una fase supercrítica, se suministra típicamente etileno al reactor en forma gaseosa mediante compresores. Tales compresores son caros de instalar y funcionan en particular en procedimientos de polimerización de alta presión que funcionan por encima de 100 atm (1.450 psi) o por encima de 350 atm (5.075 psi). Las olefinas superiores C₃-C₂₀, tales como, por ejemplo, propileno, butenos, buteno-1, buteno-2, isobutileno, penteno-1, hexeno-1, hepteno-1, octeno-1, deceno-1, estireno, o-metilestireno, p-
20 metilestireno, 1,3-butadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, divinilbenceno, dicitlopentadieno, norborneno, norbornadieno, vinilnorborneno, etilidenonorborneno, etc., se suministran típicamente al reactor en forma líquida mediante una bomba. El control preciso de la composición de la alimentación, es decir, la relación de etileno a los componentes olefínicos C₃-C₂₀, es típicamente difícil debido a la ausencia de dispositivos de control del flujo capaces de funcionar a presiones altas, en particular por encima de 100 atm (1.450 psi) o por encima de 350 atm (5.075 psi). La alimentación separada de etileno por uno o más compresores también carece de flexibilidad en
25 términos de composición de la alimentación para permitir contenidos de etileno tanto bajos (0,1-5,0% en peso) como altos (hasta 70% en peso) en la alimentación sobre una base de etileno/(etileno+olefina superior). El suministro de etileno por separado al reactor mediante compresores también aumenta el coste de capital y de funcionamiento. La Patente de EE.UU. 6.423.791 describe la mezcla de un etileno y 1-hexeno antes de que fluyan a un hipercompresor para compresión a la presión del reactor.
- 30 Por lo tanto, existe una necesidad de un procedimiento mejorado para alimentar monómero de etileno a uno o más reactores que operen en una fase líquida o una fase supercrítica para permitir control mejorado de la composición y costes de capital y de funcionamiento reducidos en la producción de copolímeros que contienen etileno.

Sumario

- 35 Se proporcionan procedimientos para alimentar etileno a un sistema de polimerización que funciona en una fase líquida o fase supercrítica.

- Según la presente descripción, un procedimiento ventajoso para alimentar etileno a un sistema de polimerización que funciona en una fase líquida o fase supercrítica comprende: proporcionar una corriente de etileno de baja presión, una o más corrientes de monómero C₃ a C₂₀ de baja presión, una corriente de disolvente/diluyente inerte de baja presión, opcional, y uno o más reactores configurados en paralelo, en serie o una combinación de los mismos; medir la corriente de etileno de baja presión, una o más corrientes de monómero C₃ a C₂₀ de baja presión y la corriente de disolvente/diluyente inerte de baja presión, opcional; mezclar la corriente de etileno de baja presión medida, una o más corrientes de monómero C₃ a C₂₀ de baja presión medidas y la corriente de disolvente/diluyente inerte, opcional, de baja presión, medida, para formar una corriente de alimentación líquida, mezclada, de baja presión que soporta etileno; presurizar la corriente de alimentación líquida, mezclada, de baja presión que soporta etileno a la presión del sistema de polimerización con una o más bombas de alta presión para formar una corriente de alimentación del reactor mezclada, de alta presión que soporta etileno y alimentar la corriente de alimentación del reactor mezclada, de alta presión que soporta etileno a uno o más reactores configurados en paralelo, en serie o una combinación de los mismos.

- 50 Un aspecto más de la presente descripción se refiere a un procedimiento ventajoso para alimentar etileno a un sistema de polimerización que funciona en una fase líquida o fase supercrítica comprende: proporcionar una corriente de etileno de baja presión, una o más corrientes de monómero C₃ a C₂₀ de baja presión, una corriente de recirculación de baja presión, una corriente de disolvente/diluyente inerte, de baja presión, opcional, y uno o más reactores configurados en paralelo, en serie o una combinación de los mismos; medir la corriente de etileno de baja presión, una o más corrientes de monómero C₃ a C₂₀ de baja presión, la corriente de recirculación de baja presión y la corriente de disolvente/diluyente inerte de baja presión, opcional; mezclar la corriente de etileno de baja presión medida, una o más corrientes de monómero C₃ a C₂₀ de baja presión medidas, la corriente de reciclado de baja presión medida y la corriente de disolvente/diluyente inerte, opcional, medida, para formar una corriente de

5 alimentación líquida, mezclada, de baja presión que soporta etileno; presurizar la corriente de alimentación líquida, mezclada, de baja presión que soporta etileno a la presión del sistema de polimerización con una o más bombas de alta presión para formar una corriente de alimentación del reactor, mezclada, de alta presión, que soporta etileno y alimentar la corriente de alimentación del reactor mezclada, de alta presión, que soporta etileno a uno o más reactores configurados en paralelo, en serie o una combinación de los mismos.

Estas y otras características y atributos de los procedimientos descritos para alimentar etileno a un sistema de polimerización que funciona en una fase líquida o fase supercrítica y sus aplicaciones y/o usos ventajosos serán evidentes a partir de la descripción detallada que sigue, en particular cuando se lea junto con las figuras adjuntas.

Breve descripción de los dibujos.

10 Para ayudar a los expertos en la técnica relevante en la fabricación y uso del contenido de la presente, se hace referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La Figura 1 representa un procedimiento esquemático de la técnica anterior para alimentar monómero de etileno a un reactor de polimerización en forma gaseosa usando dos compresores.

15 La Figura 2 representa un procedimiento esquemático de una realización descrita en la presente memoria para alimentar monómero de etileno a un reactor de polimerización que funciona en una fase líquida o fase supercrítica.

La Figura 3 representa un procedimiento esquemático de otra realización descrita en la presente memoria para alimentar monómero de etileno a un reactor de polimerización que funciona en una fase líquida o fase supercrítica, en el que la corriente de alimentación de etileno se combina con la corriente de alimentación reciclada después de la bomba de alta presión.

20 La Figura 4 representa un procedimiento esquemático de otra realización más descrita en la presente memoria para alimentar monómero de etileno a un reactor de polimerización que funciona en una fase líquida o fase supercrítica, en el que la corriente de alimentación de etileno se combina con la corriente de alimentación reciclada antes de la bomba de alta presión.

25 La Figura 5 presenta un diagrama de fases básico para mezcla de monómero de propileno con polímeros seleccionados (polipropileno isotáctico - PPI, polipropileno sindiotáctico- PPs, polipropileno atáctico - PPa o copolímero de propileno - etileno).

Definiciones

Para los fines de esta descripción de las reivindicaciones adjuntas.

30 Se define que un sistema catalítico es la combinación de uno o más compuestos precursores catalíticos y uno o más activadores. Obsérvese que aunque no sean catalíticamente activos (se requiere que se combinen con un activador para llegar a ser activos), los compuestos precursores catalíticos con frecuencia se refieren como catalizadores en la técnica de la polimerización. Cualquier parte del sistema catalítico puede estar opcionalmente soportado sobre partículas sólidas, en cuyo caso el soporte es también parte del sistema catalítico.

35 Se definen fluidos densos como medio fluido en su estado líquido o supercrítico con densidades mayores que 300 kg/m³. Obsérvese que se excluyen los fluidos en fase gas del grupo de fluidos densos.

40 La temperatura de transición de fase sólido-fluido se define como la temperatura a la cual se separa una fase polimérica sólida del medio fluido denso que contiene polímero a una presión determinada. Obsérvese que la temperatura de transición de fase sólido - fluido se indica por la línea de temperatura de cristalización en la Fig. 5. Obsérvese también que en los sistemas polímero - disolvente (el disolvente podía ser el propio monómero fluido denso o mezclas de monómero-disolvente inerte) las temperaturas de cristalización y de fusión (lo último definido como la temperatura a la que se disuelve un polímero sólido en el medio fluido denso circundante) con frecuencia no son iguales. De hecho, la disolución de polímeros sólidos requiere típicamente temperaturas significativamente mayores que la temperatura de transición de fase sólido-fluido. La temperatura de transición de fase sólido-fluido se puede determinar por reducción de la temperatura partiendo de las temperaturas a las que el polímero se disuelve completamente en el medio fluido denso. Al comienzo de la formación de una fase polimérica sólida, el medio fluido homogéneo llega a hacerse turbio, que se puede observar a simple vista o se puede detectar dirigiendo un láser por el medio y detectando el aumento repentino de dispersión de la luz como se describe en J. Vladimir Oliveira, C. Dariva y J. C. Pinto, Ind. Eng. Chem. Res. 29 (2.000) 4.627.

50 La presión de transición de fase sólido-fluido (presión de cristalización) se define como la presión a la que una fase polimérica sólida se separa del medio fluido que contiene polímero a una temperatura determinada. La presión de transición de fase sólido-fluido se puede determinar por reducción de la presión a temperatura constante partiendo de presiones a las que el polímero se disuelve completamente en el medio de reacción fluido. Al comienzo de la formación de una fase polimérica sólida, el medio fluido homogéneo llega a hacerse turbio, lo que se puede observar a simple vista o se puede detectar dirigiendo un láser por el medio y detectando el aumento repentino de dispersión

- de la luz como se describe en J. Vladimir Oliveira, C. Dariva y J. C. Pinto, Ind. Eng. Chem. Res. 29 (2.000) 4.627. La presión de transición de fase sólido - fluido con frecuencia se refiere en la técnica de la física de polímeros como el punto de turbidez. El punto de turbidez, también se define, por lo tanto, como la presión por debajo de la cual, a una temperatura determinada, el medio fluido homogéneo que contiene polímero se convierte en turbio con la reducción
- 5 de la presión a temperatura constante como se describe en J. Vladimir Oliveira, C. Dariva y J. C. Pinto, Ind. Eng. Chem. Res. 29 (2.000) 4.627. Para los fines de esta descripción y las reivindicaciones adjuntas, el punto de turbidez se mide dirigiendo un láser de helio por el sistema de polimerización seleccionado en una celda de punto de turbidez sobre una fotocelda y registrando la presión al comienzo del aumento rápido en la dispersión de la luz para una temperatura determinada.
- 10 Se define una α -olefina superior como una α -olefina con cuatro o más átomos de carbono.
- La polimerización incluye cualquier reacción de polimerización tal como homopolimerización y copolimerización.
- La copolimerización incluye cualquier reacción de polimerización de dos o más monómeros.
- El nuevo esquema de numeración para los Grupos de la Tabla Periódica se usa como se publica en CHEMICAL AND ENGINEERING NEWS, 63 (5), 27 (1.985).
- 15 Cuando se refiere que un polímero comprende una olefina, la olefina presente en el polímero es la forma polimerizada de la olefina.
- Un oligómero se define que son composiciones que tienen 2-75 unidades de monómero.
- Un polímero se define que son composiciones que tienen 76 o más unidades de monómero.
- 20 Una cascada de reactores en serie (también referido como una configuración de reactores en serie o reactores en serie) incluye dos o más reactores conectados en serie, en que el efluente de un reactor aguas arriba se alimenta al siguiente reactor aguas abajo en la cascada de reactores. Además del efluente del reactor o los reactores aguas arriba, la alimentación de cualquier reactor se puede aumentar con cualquier combinación de corrientes de alimentación adicionales de monómero, catalizador, eliminador o disolvente frescas o recicladas.
- 25 Tren de reactores o sector de reactores o brazo de reactores se refiere a un reactor de polimerización único o a un grupo de reactores de polimerización. Si el tren de reactores contiene más de un reactor, los reactores se disponen en una configuración en serie dentro del tren. La necesidad de tener más de un reactor en un tren de reactores puede, por ejemplo, surgir cuando no se pueda producir un componente de mezcla en línea a la velocidad deseada de manera económica en un solo reactor pero también podría haber razones relacionadas con la calidad de los componentes de mezcla, tales como peso molecular o distribución de composición, etc. Como un tren de reactores
- 30 puede comprender múltiples reactores y/o zonas de reactores en serie, el componente de mezcla único producido en un tren de reactores puede ser una mezcla polimérica de componentes poliméricos con pesos moleculares y/o composiciones variables. Sin embargo, para simplificar la descripción de diferentes realizaciones de los procedimientos descritos en la presente memoria, el producto polimérico de un tren de reactor se refiere simplemente como componente de mezcla o componente de mezcla polimérica sin tener en cuenta su peso
- 35 molecular y/o dispersión de composición. Para el fin de definir el procedimiento de la presente descripción, se considerarán reactores en paralelo como trenes de reactores separados incluso si producen esencialmente el mismo componente de mezcla en línea. También, las zonas de reacción paralelas, separadas espacialmente, que no intercambian mezclas de reacción mediante, por ejemplo, bucles alrededor de una bomba o mediante otros métodos de recirculación, se considerarán como trenes de reactores paralelos separados incluso cuando esas zonas
- 40 paralelas se presenten en una envoltura común y se encuentren dentro del procedimiento de mezcla en línea descrito en la presente memoria.
- Banco de reactores se refiere a la combinación de todos los reactores de polimerización en la sección de polimerización del procedimiento de mezcla polimérica en línea descrito en la presente memoria. Un banco de reactores puede comprender uno o más trenes de reactores.
- 45 Una configuración de reactores en paralelo incluye dos o más reactores o trenes de reactores conectados (también referido como conectado de manera fluida) en paralelo. Un tren de reactores, sector o brazo puede incluir un reactor o alternativamente más de un reactor configurado en una configuración en serie. Por ejemplo, un tren de reactores puede incluir dos o tres o cuatro o más reactores en serie. La configuración de reactores en paralelo completa del procedimiento de polimerización descrito en la presente memoria, es decir, la combinación de todos los trenes de
- 50 reactores de polimerización en paralelo forma el banco de reactores.
- El sistema de polimerización se define que es el monómero o los monómeros más monómero o monómeros más polímero o polímeros más disolvente o disolventes/diluyente o diluyente inertes, opcionales, más eliminador o eliminadores opcionales. Obsérvese que por claridad y conveniencia, el sistema catalítico se estudia por separado en la presente discusión de otros componentes presentes en un reactor de polimerización. Con respecto a esto, el
- 55 sistema de polimerización se define en la presente memoria más estrecho que habitualmente en la técnica de la polimerización que típicamente considera el sistema catalítico como parte del sistema de polimerización. En la

definición actual, la presente mezcla en el reactor de polimerización y en su efluente está constituida por el sistema de polimerización más el sistema catalítico.

5 Un sistema de polimerización homogéneo contiene todos sus componentes en una sola fase dispersada y mezclada en una escala molecular. En nuestras discusiones, sistemas de polimerización homogéneos significa que están en su estado fluido denso (líquido o supercrítico). Obsérvese que nuestra definición del sistema de polimerización no incluye el sistema catalítico, por lo tanto el sistema catalítico puede o no estar disuelto de manera homogénea en el sistema de polimerización. Un sistema homogéneo puede presentar regiones con gradientes de concentración, pero no habría cambios discontinuos, repentinos, de la composición en una escala de micrómetros dentro del sistema como es el caso cuando, por ejemplo, se suspenden partículas que contienen polímero, sólidas, en un fluido denso. 10 En términos prácticos, un sistema de polimerización homogéneo presenta todos sus componentes en una fase fluida densa única. Aparentemente, un sistema de polimerización no es homogéneo cuando se reparte en más de una fase fluida o a un fluido y una fase sólida. El estado fluido homogéneo del sistema de polimerización se representa por la única región fluida (líquido o fluido supercrítico) en su diagrama de fases.

15 Las sustancias puras, incluyendo todos los tipos de hidrocarburos, pueden existir en cualquier estado subcrítico o supercrítico, dependiendo de su temperatura y presión. Para estar en el estado supercrítico, una sustancia debe presentar una temperatura por encima de su temperatura crítica (T_c) y una presión por encima de su presión crítica (P_c). Las mezclas de hidrocarburos, incluyendo mezclas de monómeros, polímeros y opcionalmente disolventes inertes, presentan temperaturas pseudocríticas (T_c) y presiones pseudo-críticas (P_c), que para muchos sistemas pueden estar aproximadas por promedios pesados en fracción en moles de las propiedades críticas correspondientes (T_c o P_c) de los componentes de la mezcla. Las mezclas con una temperatura por encima de su temperatura pseudocrítica y una presión por encima de su presión pseudocrítica se dirá que están en un estado supercrítico o fase supercrítica y el comportamiento termodinámico de las mezclas supercríticas será análogo al de sustancias puras supercríticas. Para los fines de esta descripción, las temperaturas críticas (T_c) y presiones críticas (P_c) de ciertas sustancias puras relevantes para la descripción actual son las encontradas en el HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, David R. Lide, Redactor Jefe, 82ª edición 2.001-2.002, CRC Press, LLC. Nueva York, 2.001. En particular, la T_c y P_c de sustancias seleccionadas son: 25

Nombre	T_c (K)	P_c (MPa)	Nombre	T_c (K)	P_c (MPa)
Hexano	507,6	3,025	Propano	369,8	4,248
Isobutano	407,8	3,64	Tolueno	591,8	4,11
Etano	305,3	4,872	Metano	190,56	4,599
Ciclobutano	460,0	4,98	Butano	425,12	3,796
Ciclopentano	511,7	4,51	Etileno	282,34	5,041
1-buteno	419,5	4,02	Propileno	364,9	4,6
1-penteno	464,8	3,56	Ciclopenteno	506,5	4,8
Pentano	469,7	3,37	Isopentano	460,4	3,38
Benceno	562,05	4,895	Ciclohexano	553,8	4,08
1-hexeno	504,0	3,21	Heptano	540,2	2,74

273,2 K = 0°C.

30 Se usan las siguientes abreviaturas: Me es metilo, Ph es fenilo, Et que es etilo, Pr es propilo, iPr es isopropilo, n-Pr es propilo normal, Bu es butilo, iBu es isopropilo, tBu es butilo terciario, p-tBu es para-butilo terciario, TMS es trimetilsililo, TIBA es tri-isobutilaluminio, MAO es metilaluminóxano, pMe es para-metilo, flu es fluorenilo, cp es ciclopentadienilo.

Por continuo se quiere decir un sistema que a (o está destinado a funcionar) sin interrupción o cese. Por ejemplo, un procedimiento continuo para producir un polímero sería uno en el que los agentes reaccionantes se introducen de manera continua en uno o más reactores y se retira de manera continua producto polimérico.

35 Polimerización en suspensión se refiere a un procedimiento de polimerización en que se forma un polímero sólido, en forma de partículas (por ejemplo, granular) en un fluido denso o en un medio de polimerización líquido/vapor. El medio de polimerización fluido denso puede formar una sola o dos fases fluidas, tal como medio de polimerización líquido, fluido supercrítico o líquido/líquido o fluido supercrítico/fluido supercrítico. En un medio de polimerización líquido/vapor, el polímero reside en la fase líquida (densa). Los procedimientos de polimerización en suspensión emplean típicamente partículas catalíticas heterogéneas, tales como catalizadores de Ziegler-Natta o catalizadores

de metaloceno soportado. El producto polimérico sólido se adhiere típicamente a las partículas catalíticas sólidas heterogéneas formando así una fase en suspensión. Los procedimientos de polimerización en suspensión funcionan por debajo de la temperatura de transición de la fase sólido-fluido del sistema de polimerización.

5 Polimerización en disolución se refiere a un procedimiento de polimerización en que el polímero se disuelve en un sistema de polimerización líquido, tal como un disolvente o monómero o monómeros inertes o sus mezclas. La polimerización en disolución comprende un sistema de polimerización líquido homogéneo en el reactor. La temperatura de un sistema de polimerización líquido está por debajo de su temperatura supercrítica o pseudocrítica, por lo tanto las polimerizaciones en disolución se realizan por debajo de la temperatura y/o presión supercrítica. Los procedimientos de polimerización en disolución convencionales funcionan típicamente con más del 65% en peso de disolvente inerte presente en el sistema de polimerización a presiones por debajo de 13 MPa (1.885 psi) y temperaturas entre 40 y 160°C.

15 Polimerización en disolución avanzada se refiere a un procedimiento de polimerización en disolución homogéneo en que la presión del reactor está entre 1,72-34,5 MPa (250-5.000 psi), la temperatura del reactor está entre 50 y 160°C, la concentración de disolvente en el sistema de polimerización líquido está entre 20 y 65% en peso (% en peso). El disolvente es típicamente un hidrocarburo o fluorohidrocarburo que es inerte en la polimerización. Ventajosamente, el disolvente es un hidrocarburo parafínico de 4-8 átomos de carbono.

Polimerización supercrítica se refiere a un procedimiento de polimerización en que el sistema de polimerización está en su estado supercrítico o pseudosupercrítico denso, es decir, cuando la densidad del sistema de polimerización está por encima de 300 g/l y su temperatura y presión están por encima de los valores críticos correspondientes.

20 Polimerización de masa se refiere a un procedimiento de polimerización en que el sistema de polimerización fluido denso contiene menos de 40% en peso o menos de 30% en peso o menos de 20% en peso o menos de 10% en peso o menos de 5% en peso o menos de 1% en peso de disolvente inerte. Los disolventes inertes se caracterizan por su ausencia de incorporación a la cadena polimérica del producto. En la producción de poliolefinas, los disolventes son típicamente hidrocarburos que comprenden 4 a 20 átomos de carbono, ventajosamente 5 a 10 ó 5 a 8 átomos de carbono. Obsérvese que sistema de polimerización también puede contener diluyentes inertes que no se incorporan en la cadena polimérica del producto. Se introducen típicamente como impurezas presentes en las alimentaciones de monómero. Para el fin de la presente descripción, los diluyentes inertes se consideran por separado de los disolventes inertes, los últimos de los cuales se añaden de manera intencionada por su capacidad para mantener los productos poliméricos en su estado disuelto.

30 Polimerización supercrítica homogénea se refiere a un procedimiento de polimerización en que el polímero está disuelto en un medio de polimerización de fluido supercrítico denso, tal como un disolvente inerte o monómero o sus mezclas en su estado supercrítico. Como se describió anteriormente, cuando el sistema de polimerización de fluido supercrítico contiene menos de 40% en peso o menos de 30% en peso o menos de 20% en peso o menos de 10% en peso o menos de 5% en peso o menos de 1% en peso de disolvente inerte y el polímero está disuelto en el fluido supercrítico denso, el procedimiento se refiere como un procedimiento de polimerización supercrítica homogénea en masa. La polimerización supercrítica homogénea se debería distinguir de polimerizaciones supercríticas heterogéneas, tales como por ejemplo, procedimientos en suspensión supercrítica, los últimos de los cuales se realizan en fluidos supercríticos pero forman materiales en forma de partículas, poliméricos, sólidos, en el reactor de polimerización. De manera similar, la polimerización supercrítica homogénea en masa se debería distinguir de polimerización en disolución en masa, la última de las cuales se realiza en un líquido en vez de en un sistema de polimerización supercrítica.

Los procedimientos de polimerización homogénea ejemplares son procedimientos de polimerización en disolución supercrítica homogénea (también referido en la presente memoria como supercrítica), en disolución o avanzada.

Descripción detallada

45 Se proporcionan procedimientos para alimentar etileno a un sistema de polimerización que funciona en una fase líquida o fase supercrítica. Los procedimientos para alimentar etileno a un sistema de polimerización que funciona en una fase líquida o fase supercrítica descritos en la presente memoria se distinguen sobre la técnica anterior en la mezcla de etileno con una olefina superior C₃-C₂₀ y un componente de alimentación de disolvente/diluyente inerte opcional a bajas presiones para producir una corriente de alimentación mezclada de baja presión que soporta etileno seguido por la presurización de la corriente mezclada con una bomba previamente a la alimentación de la mezcla al reactor de polimerización. En procedimientos de la técnica anterior para alimentar etileno a un sistema de polimerización que funciona en una fase líquida o fase supercrítica, la corriente de etileno no está disuelta o mezclada con una olefina superior C₃-C₂₀ y un disolvente/diluyente inerte opcional antes de ser presurizado a la presión del reactor y por lo tanto se alimenta la corriente de etileno como una corriente de gas de alta presión al reactor de polimerización.

Los procedimientos para alimentar etileno a un sistema de polimerización que funciona en una fase líquida o fase supercrítica de la presente descripción ofrecen ventajas significativas relativas a procedimientos de la técnica anterior debido a que se eliminan uno o más compresores para presurizar la corriente de etileno gaseosa y se

eliminan los costes de capital y funcionamiento asociados a los mismos. Además, los procedimientos para alimentar etileno a un sistema de polimerización descrito en la presente memoria proporcionan un control más preciso de la velocidad de alimentación de etileno al reactor sobre un intervalo más amplio de niveles de entrada de monómero cuando se alimenta el etileno como parte de una corriente líquida mezclada en vez de una corriente gaseosa de alta presión separada.

Los procedimientos para alimentar etileno a un sistema de polimerización descrito en la presente memoria pueden funcionar junto con los procedimientos de polimerización en disolución avanzada descritos en la Solicitud de Patente de EE.UU. Nº 11/954.273 presentada al 12 de diciembre de 2.007, la Solicitud de Patente de EE.UU. Nº 11/961.583 presentada al 20 de diciembre de 2.007 la Solicitud de Patente de EE.UU. Nº 12/016.346 presentada el 18 de enero de 2.008.

Los procedimientos para alimentar etileno a un sistema de polimerización descrito en la presente memoria también pueden funcionar junto con los procedimientos de polimerización en disolución y los aparatos descritos en la Patente de EE.UU. Nº 7.163.989.

Los procedimientos para alimentar etileno a un sistema de polimerización descrito en la presente memoria también pueden funcionar junto con los procedimientos de polimerización supercrítica descritos en la Patente de EE.UU. Nº 7.279.536.

Los procedimientos para alimentar etileno a un sistema de polimerización que funciona en una fase líquida o fase supercrítica descritos en la presente memoria también pueden funcionar junto con los procedimientos de mezcla en línea descritos en la Solicitud de Patente de EE.UU. Nº 60/876.193 presentada al 20 de diciembre de 2.006, publicada como Patente de EE.UU. 2008/0234443 A1.

Los procedimientos para alimentar etileno a un sistema de polimerización que funciona en una fase líquida o fase supercrítica descritos en la presente memoria también pueden funcionar junto con los procedimientos de recirculación de monómero mejorados para mezcla en línea de fase fluida de polímeros descritos en la Solicitud de Patente de EE.UU. Nº 60/905.247 presentada el 6 de marzo de 2.007, publicada como Patente de EE.UU. 2008/0281040 A1.

Visión general del procedimiento:

Los procedimientos para alimentar etileno a un sistema de polimerización que funciona en una fase líquida o fase supercrítica descritos en la presente memoria incluyen un etileno de baja presión y una o más corrientes de monómero C_3 a C_{20} de baja presión que se mezclan previamente a ser presurizados a la presión del reactor y se alimentan con posterioridad al reactor o los reactores. Los procedimientos para alimentar etileno a un sistema de polimerización descrito en la presente memoria también pueden incluir opcionalmente disolvente/diluyentes inertes que se mezclan con la corriente de etileno y las corrientes de monómero C_3 a C_{20} . Los ejemplos de disolventes/diluyentes inertes pueden incluir hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos saturados C_1 a C_{20} y mezclas de los mismos. Aunque se pueden introducir algunos disolventes/diluyentes inertes con la alimentación de monómero como impurezas, se pueden añadir intencionadamente algunos otros componentes de disolvente/diluyente inerte, incluyendo, pero no limitándose a, butanos, pentanos, hexanos, n-hexano, iso-hexano, heptanos, octanos, éter de petróleo, tolueno y sus mezclas como agentes auxiliares de elaboración (por ejemplo, para mantener el polímero producto disuelto en el reactor y/o mantener la viscosidad del sistema de polimerización en el reactor y las tuberías de efluente en niveles manejables) o como portadores de otros componentes de alimentación, tales como catalizadores y eliminadores de impurezas (por ejemplo, compuestos de alquilaluminio).

Las condiciones de mezcla del etileno, olefina u olefinas superiores C_3 a C_{20} y corrientes de disolvente/diluyente opcionales se eligen ventajosamente para proporcionar una mezcla líquida que comprenda la olefina superior C_3 a C_{20} y los componentes de disolvente/diluyente inerte opcional como un disolvente y etileno como un soluto. Tales condiciones a una temperatura determinada corresponden a presiones iguales a o por encima del punto de burbuja de la mezcla que contiene etileno. Las presiones del punto de burbuja y/o los puntos de ebullición de las mezclas hidrocarbonadas, que comprenden hidrocarburos alifáticos y aromáticos C_1 a C_{20} se pueden determinar por técnicas clásicas conocidas en la técnica de la ingeniería química. Métodos adecuados para conducir dichos cálculos son ecuaciones de métodos de estado, tales como Peng Robinson o Suave Redlich Kwong. El etileno se puede suministrar directamente en el punto de mezcla de baja presión o se puede comprimir opcionalmente allí mismo si la presión de la fuente de etileno (tal como un cilindro o conducto) no es adecuada. La olefina superior C_3 a C_{20} y los componentes de disolvente/diluyente inerte opcionales se pueden suministrar directamente o sus presiones se pueden reforzar mediante una o más bombas de alimentación de baja presión previamente a ser mezclados con la corriente de etileno de baja presión.

La mezcla del etileno, olefina superior C_3 a C_{20} y disolvente/diluyente inerte opcional (también referido como componentes de mezcla o componentes de alimentación) se puede realizar en un modo discontinuo o en un modo continuo. En un modo discontinuo, los componentes de la mezcla se pueden medir en un tanque de mezcla de manera gravimétrica o mediante medidores de flujo. El tanque de mezcla se puede agitar opcionalmente para proporcionar mezclamiento de los contenidos del tanque. El uso de un tanque de mezcla puede ser ventajoso en la

amortiguación de las fluctuaciones presentes en el procedimiento de suministro de los componentes de la mezcla a un punto de mezcla. Alternativamente, los componentes de mezcla se pueden mezclar en las tuberías del procedimiento, un procedimiento de mezcla que se refiere en la presente memoria como mezcla de la alimentación en línea. En un procedimiento continuo, una ventaja de la mezcla de alimentación en línea es que el tanque de mezcla y su coste de capital asociado pueden evitarse. En el caso en que los componentes de mezcla se llevan juntos en las tuberías del procedimiento, la mezcla se puede mejorar por el uso de uno o más mezcladores estáticos en las tuberías del procedimiento aguas abajo del punto de mezcla de los componentes de mezcla. Cuando la mezcla de los componentes de mezcla se realiza en línea, la mezcla de la alimentación del reactor puede ser alimentada al reactor de polimerización sin almacenamiento de amortiguador o alternativamente, se puede alimentar la mezcla de la alimentación del reactor a un tanque amortiguador dispuesto aguas arriba del reactor. En operaciones comerciales, la mezcla en línea sin almacenamiento de amortiguador es típicamente ventajosa para reducir el coste de inversión.

La mezcla de alimentación líquida que contiene etileno se puede suministrar después al reactor mediante una o más bombas de líquido de alta presión que aumentan la presión de la mezcla de la alimentación de baja presión que soporta etileno a la presión del reactor. Para evitar la cavitación, la presión de la mezcla de alimentación del reactor puede ser típicamente 2-5 atm (30-60 psi) o 2,4 a 3,8 atm (35 a 55 psi) o 2,8 a 3,4 atm (40 a 50 psi) por encima del punto de burbuja en el lado de la succión de la bomba de alta presión para evitar la cavitación y la pérdida de flujo de alimentación al reactor. Esta presión se puede proporcionar suministrando los componentes de mezcla en el punto de mezcla a una presión que exceda de la presión del punto de burbuja por lo que se requiere para la operación de bombeo estable (típicamente 2-5 atm/30-60 psi) más la caída de presión entre el punto de alimentación a baja presión y la bomba de alta presión.

Alternativamente, cuando se almacena la mezcla de alimentación de baja presión que soporta etileno en un tanque amortiguador en o cerca de su presión del punto de burbuja, se pueden conseguir operaciones estables creando una diferencia de temperatura entre el tanque de almacenamiento y la bomba de alta presión. La diferencia de temperatura se puede ajustar para elevar la presión del punto de burbuja en el tanque para que exceda de la presión de vapor en el punto de succión de la bomba por lo que se requiere para la operación de bombeo estable (típicamente 2-5 atm/30-60 psi) más la caída de presión entre el punto de alimentación de baja presión y la bomba de alta presión.

La mezcla de etileno, olefina superior C₃ a C₂₀ y disolvente/diluyente opcional también se puede diluir además y mezclar con una corriente de monómero reciclada reducida en etileno previamente a ser alimentada al reactor. La dilución con una corriente de monómero reciclada reducida de etileno puede tener lugar antes de o después de la bomba de alta presión necesaria para llevar la corriente de mezcla hasta la presión del reactor. En el último caso, se presuriza la corriente de recirculación de baja presión reducida en etileno mediante una bomba de alta presión separada y el mezclado con la alimentación del reactor mezclada de alta presión que soporta etileno se puede llevar a cabo aguas arriba de o en el reactor.

Los procedimientos para alimentar etileno a un sistema de polimerización que funciona en una fase líquida o fase supercrítica descritos en la presente memoria se puede utilizar con una variedad de tipos de reactores, configuraciones de reactores y número de reactores incluso aunque los dibujos que siguen representen sólo operaciones en una sola fase y un solo reactor por simplicidad. Por ejemplo, los procedimientos descritos para alimentar etileno a un sistema de polimerización se pueden emplear en cascadas de reactores en serie multifases y/o en bancos de reactores en paralelo de cualquier configuración. Además, la corriente de alimentación del reactor mezclada de alta presión que soporta etileno se puede alimentar de manera simultánea a uno o más reactores configurados en paralelo, en serie o una combinación de los mismos. Uno o más reactores configurados en paralelo, en serie o una combinación de los mismos pueden incluir cualquier combinación de reactores de tanque agitado, tubulares o de bucle, en los que se puede bombear la corriente de alimentación del reactor mezclada de alta presión que soporta etileno a una combinación de reactores cualesquiera, incluyendo los reactores aguas abajo del primer reactor en la cascada. En una cascada de reactores en serie, opcionalmente el primer reactor puede funcionar sin etileno y se puede añadir una mezcla de etileno a uno o más cualesquiera de los reactores aguas abajo del primer reactor sin etileno. En tales casos, la cascada de reactores producirá una mezcla de polímeros sin etileno (por ejemplo, un homopolímero de propileno o un copolímero sin etileno tal como copolímero de propileno-hexeno-1, etc.), y los polímeros que contienen etileno (por ejemplo, un copolímero de etileno - propileno o de etileno, propileno y hexeno-1, etc.).

Los procedimientos para alimentar etileno a un sistema de polimerización descrito en la presente memoria pueden incluir procedimientos de polimerización que funcionan en una fase líquida o fase supercrítica, que son catalizados por catalizadores de polimerización de un solo sitio, tales como catalizadores de Ziegler-Natta, de metaloceno, de ligando heteroarílico centrados de metal no de metaloceno o de metales de transición últimos. Ventajosamente, se emplean métodos de alimentación conjunta de etileno descritos en procedimientos de polimerización, en particular en procedimientos de polimerización de alta presión, tales como por ejemplo, polimerización en disolución convencional, polimerización en disolución avanzada y procedimientos de polimerización homogénea en masa, tales como procedimientos de polimerización supercrítica homogénea en masa o en disolución en masa como se definió anteriormente.

Realizaciones de procedimientos de alimentación conjunta de etileno:

Una realización de los procedimientos para alimentar etileno a un sistema de polimerización que funciona en una fase líquida o fase supercrítica descrita en la presente memoria incluye proporcionar una corriente de etileno de baja presión, una o más corrientes de monómero C₃ a C₂₀ de baja presión, una corriente de disolvente/diluyente inerte de baja presión, opcional, y uno o más reactores configurados en paralelo, en serie o una combinación de los mismos; medir la corriente de etileno de baja presión, una o más corrientes de monómeros C₃ a C₂₀ de baja presión y la corriente de disolvente/diluyente inerte de baja presión, opcional; mezclar la corriente de etileno de baja presión medida, una o más corrientes de monómeros C₃ a C₂₀ de baja presión, medidas, y la corriente de disolvente/diluyente inerte, opcional, de baja presión, medida, para formar una corriente de alimentación líquida mezclada de baja presión que soporta etileno; presurizar la corriente de alimentación líquida mezclada, de baja presión, que soporta etileno, a la presión del sistema de polimerización con una o más bombas de alta presión para formar una corriente de alimentación del reactor mezclada, de alta presión, que soporta etileno y alimentar la corriente de alimentación del reactor mezclada de alta presión que soporta etileno a uno o más reactores configurados en paralelo, en serie o una combinación de los mismos. Un procedimiento esquemático 200 ejemplar, no limitante, para esta realización se representa en la Figura 2.

Con referencia la Figura 2, se combina una corriente 2 de alimentación de etileno de baja presión con una corriente 4 de monómeros C₃ a C₂₀ de baja presión en un punto 6 de mezcla para formar una corriente 8 de alimentación líquida, mezclada, de baja presión, que soporta etileno. El punto 6 de mezcla representado puede ser una tubería o un tanque de mezcla (no mostrado). La tubería puede tener uno o más mezcladores estáticos opcionales para llevar la corriente 8 de alimentación líquida, mezclada, de baja presión, que soporta etileno, a un régimen de flujo turbulento (número de Reynolds > 3.500) para mezcla mejorada. La corriente 8 de alimentación líquida, mezclada, de baja presión, que soporta etileno, se presuriza después con una bomba 10 de alta presión a la presión del sistema de polimerización para formar una corriente 12 de alimentación del reactor, mezclada, de alta presión, que soporta etileno. La corriente 12 de alimentación del reactor, mezclada, de alta presión, que soporta etileno, se alimenta después a un reactor 14 de polimerización (representado como un tanque agitado, pero podía ser tubular, de bucle, etc.) que se hace funcionar en una fase líquida o una fase supercrítica. Los procedimientos de polimerización en fase líquida ejemplares incluyen procedimientos de polimerización en disolución y de disolución avanzada como se definió anteriormente. La corriente 16 de efluente del reactor que contiene copolímero emerge después del reactor 14 de tanque agitado para tratamiento adicional aguas abajo.

La Figura 3 es un procedimiento esquemático 300 ejemplar, alternativo, para los procedimientos para alimentar etileno a un sistema de polimerización que funciona en una fase líquida o fase supercrítica descrita en la presente memoria. En este caso, las corrientes de alimentación del reactor incluyen una corriente de reciclado reducida en etileno, que se presuriza por separado a la presión del reactor para formar una corriente de alimentación reciclada de alta presión reducida en etileno. La corriente de alimentación del reactor de alta presión, que soporta etileno, se mezcla con la corriente de alimentación de reciclado de alta presión de contenido reducido en etileno. Haciendo referencia la Figura 3, se combina una corriente 2 de alimentación de etileno de baja presión con una corriente 4 de monómeros C₃ a C₂₀ de baja presión en un punto 6 de mezcla para formar una corriente 8 de alimentación líquida, mezclada, de baja presión, que soporta etileno. El punto 6 de mezcla representado puede ser una tubería o un tanque de mezcla (no mostrado). La tubería puede tener uno o más mezcladores estáticos opcionales para llevar la corriente 8 de alimentación líquida, mezclada, de baja presión, que soporta etileno, a un régimen de flujo turbulento (número de Reynolds > 3.500) para mezclar mejorada. La corriente 8 de alimentación líquida, mezclada, de baja presión, que soporta etileno, se presuriza después con una bomba 10 de alta presión a la presión del sistema de polimerización para formar una corriente 12 de alimentación del reactor, mezclada, de alta presión, que soporta etileno. Se mide una corriente 18 de alimentación reciclada de monómero de baja presión del reactor 15 tubular y se presuriza con una bomba 20 de alta presión a la presión del sistema de polimerización para formar una corriente 21 de alimentación reciclada de monómeros de alta presión. La corriente 21 de alimentación reciclada de monómeros de alta presión se mezcla después con la corriente 12 de alimentación del reactor, mezclada, de alta presión, que soporta etileno, en un punto 22 de mezcla. El punto 22 de mezcla puede ser una tubería o un tanque de mezcla (no mostrado) y la tubería puede tener uno o más mezcladores estáticos opcionales para llevar la corriente 24 de alimentación líquida, mezclada, de alta presión, que soporta etileno, a un régimen de flujo turbulento (número de Reynolds > 3.500) para mezcla mejorada. La corriente 24 de alimentación líquida, mezclada, de alta presión, que soporta etileno, junto con un sistema 19 catalítico adecuado se alimenta al reactor 15 tubular que funciona en una fase líquida (disolución o disolución avanzada) o una fase supercrítica. La corriente 16 de efluente del reactor que contiene copolímero emerge del reactor 15 tubular para tratamiento adicional aguas abajo. En una forma alternativa no mostrada en la Figura 3, se puede alimentar directamente la corriente 21 de alimentación reciclada de alta presión al reactor 15 tubular en vez de combinarse primero con la corriente 12 de alimentación del reactor, mezclada, de alta presión, que soporta etileno.

La Figura 4 muestra otra configuración 400 de procedimiento ejemplar, alternativo, más, para los procedimientos para alimentar etileno a un sistema de polimerización que funciona en una fase líquida o fase supercrítica descrita en la presente memoria. En este caso, se mezclan la corriente de alimentación de etileno y la corriente de olefina superior C₃ a C₂₀ con una corriente de alimentación reciclada a presión baja previamente a ser presurizada a la presión del reactor. Haciendo referencia a la Figura 4, una corriente 2 de alimentación de etileno de baja presión, una corriente 4 de monómeros C₃ a C₂₀ de baja presión y una corriente 18 de alimentación de reciclado de baja

presión del reactor 15 tubular se combinan en un punto 6 de mezcla para formar una corriente 8 de alimentación líquida, mezclada, de baja presión, que soporta etileno. El punto 6 de mezcla representado puede ser una tubería o un tanque de mezcla (no mostrado). La tubería puede tener uno o más mezcladores estáticos opcionales para llevar la corriente 8 de alimentación líquida, mezclada, de baja presión, que soporta etileno, a un régimen de flujo turbulento (número de Reynolds > 3.500) para mezcla mejorada. La corriente 8 de alimentación líquida, mezclada, de baja presión, que soporta etileno, se presuriza después con una bomba 10 de alta presión a la presión del sistema de polimerización para formar una corriente 12 de alimentación del reactor, mezclada, de alta presión, que soporta etileno. La corriente 12 de alimentación líquida, mezclada, de alta presión, que soporta etileno, junto con un sistema 19 catalítico adecuado se alimentan después al reactor 15 tubular que funciona en una fase líquida (disolución convencional o disolución avanzada) o una fase supercrítica. La corriente 16 de efluente del reactor que contiene copolímero emerge del reactor 15 tubular para tratamiento adicional aguas abajo.

Los procedimientos descritos en la presente memoria representados en las Figuras 2-4 pueden incluir una o más corrientes de monómeros C₃ a C₂₀ de baja presión de manera que se produzca un monómero que contenga etileno. Se puede elegir una o más corrientes de monómeros C₃ a C₂₀ de: propileno, butenos, buteno-1, buteno-2, isobutileno, penteno-1, hexeno-1, hepteno-1, octeno-1, deceno-1, estireno, o-metilestireno, p-metilestireno, 1,3-butadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, divinilbenceno, dicitlopentadieno, norborneno, norbornadieno, vinilnorborneno, etilidenonorborneno y combinaciones de los mismos. Una corriente de monómeros C₃ a C₂₀ ventajosa es propileno tal que el producto del reactor puede ser un copolímero de etileno y propileno. El copolímero de etileno y propileno puede ser un copolímero aleatorio o un copolímero de tipo bloque o una mezcla polimérica que comprende copolímero de etileno y propileno.

Alternativamente, los procedimientos representados en las Figuras 2-4 y descritos en la presente memoria pueden incluir una o más corrientes de disolvente/diluyente inerte opcional que se puede combinar a baja presión con la corriente de alimentación de etileno y la corriente de monómeros C₃ a C₂₀. Se puede elegir la corriente de disolvente/diluyente inerte, opcional, ejemplar, no limitante, de hidrocarburos alifáticos saturados C₄ a C₂₀, hidrocarburos aromáticos y combinaciones de los mismos. Hidrocarburos alifáticos saturados C₄ a C₂₀, ejemplares, no limitantes, para una o más corrientes de disolvente/diluyente inerte, opcional, se pueden elegir de: éter de petróleo, butanos, pentanos, hexanos, heptanos, octanos, ciclohexano y combinaciones de los mismos. Un hidrocarburo aromático ventajoso para uso como una corriente de disolvente/diluyente inerte, opcional, es tolueno.

Los procedimientos descritos en la presente memoria representados en las Figuras 2-4 incluyen una o más corrientes de alimentación de etileno de baja presión. La corriente de alimentación de etileno es en general de una pureza mayor que en 98,0 ó 99,0 ó 99,5 ó 99,9%. El etileno se puede suministrar directamente en el punto de mezcla de baja presión o se puede comprimir opcionalmente allí mismo si la presión de la fuente de etileno (tal como un cilindro o conducto) no es adecuada. Por ejemplo, se puede usar un compresor o reforzador de la fase 1 opcional para aumentar la presión del etileno para suministro en el punto de mezcla de baja presión.

La corriente de alimentación de etileno de baja presión representada en la Figura 2, 3 y 4 se puede medir en el punto de mezcla de baja presión con uno o más controladores de flujo másico. Una o más corrientes de monómeros C₃ a C₂₀ de baja presión y la corriente de disolvente/diluyente inerte, de baja presión, opcional, se pueden medir en el punto de mezcla usando uno o más controladores de flujo másico, una o más bombas de medición o una combinación de los mismos. "De baja presión" como se refiere en la presente memoria para la corriente de etileno, una o más corrientes de monómeros C₃ a C₂₀ de baja presión y una o más corrientes de disolvente/diluyente inerte, opcional, se refiere en una presión que oscila ventajosamente desde 5-100 ó 5-50 ó 5-25 ó 10-100 ó 10-50 ó 10-25 veces menor que la presión del reactor y ventajosamente en el intervalo de 2 a 400 ó 10 a 350 ó 20 a 300 ó 50 a 250 ó 100 a 200 atmósferas. La corriente de alimentación de etileno, de baja presión, medida, comprende de 0,1 a 70% en peso de la corriente de alimentación líquida mezclada de baja presión que soporta etileno. Después de la mezcla con la corriente de monómeros C₃ a C₂₀ y la corriente de disolvente/diluyente inerte opcional, la corriente de alimentación líquida mezclada que soporta etileno puede incluir desde 0,1 a 70 ó 0,5 a 50 ó 1 a 50 ó 1 a 40 ó 1 a 30 ó 1 a 20% en peso de etileno.

La presión de la corriente de alimentación líquida mezclada de baja presión que soporta etileno debería ser mayor que o igual a su presión en el punto de burbuja medida a la presión de la corriente de alimentación líquida mezclada de baja presión que soporta etileno para evitar la cavitación en la entrada de la bomba de alta presión. Más en particular, la presión de la corriente de alimentación líquida mezclada de baja presión que soporta etileno puede ser al menos 1, 3, 5, 10 ó 15 atmósferas mayor que su presión en el punto de burbuja. La temperatura de la corriente de alimentación líquida mezclada de baja presión que soporta etileno debería ser menor que o igual a su temperatura de punto de ebullición (medida a la presión de la entrada de la bomba de alta presión) para evitar la cavitación en la entrada de la bomba de alta presión. Más en particular, la temperatura de la corriente de alimentación líquida mezclada de baja presión que soporta etileno puede ser al menos 5, 10, 15, 20 ó 25°C menor que su temperatura de punto de ebullición a la presión de la entrada de la bomba de alta presión.

El punto de mezcla en los procedimientos descritos en la presente memoria para combinar la corriente de etileno de baja presión, una o más corrientes de monómeros C₃ a C₂₀ de baja presión y la corriente de disolvente/diluyente inerte de baja presión opcional se pueden elegir a partir de la tubería del procedimiento, un tanque de mezcla (agitado o no agitado), un intercambiador de calor o combinaciones de los mismos. En el caso de que se use un

tanque de mezcla para combinar las corrientes de mezcla, el tanque puede incluir un medio para enfriamiento, tal como por ejemplo, serpentines de enfriamiento acoplados a un intercambiador de calor. Cuando se usa la tubería del procedimiento para combinar las corrientes de mezcla, en el punto de mezcla y/o aguas abajo del punto de mezcla, se puede incluir uno o más mezcladores estáticos en la tubería del procedimiento. Como se mencionó previamente, los mezcladores estáticos pueden mejorar el mezclamiento entre los componentes de mezcla desplazando la mezcla en el régimen de flujo turbulento (número de Reynolds > 3.500) para mezcla mejorada.

Después de que se mezcla la corriente de etileno a baja presión, una o más corrientes de monómeros C_3 a C_{20} de baja presión y una o más corrientes de disolvente/diluyente inerte de baja presión opcionales para formar una corriente de alimentación líquida del reactor, mezclada, que soporta etileno, de baja presión, se hace pasar la mezcla por una o más bombas de alta presión para formar una corriente de alimentación líquida del reactor, mezclada, que soporta etileno, de alta presión. La presión de la corriente de alimentación del reactor mezclada, de alta presión, que soporta etileno, oscila ventajosamente desde 5-100 ó 5 a 50 ó 5-25 ó 5-10 ó 10 a 100 ó 10 a 50 ó 10 a 25 veces mayor que la presión de la corriente de alimentación líquida, mezclada, de baja presión, que soporta etileno y está ventajosamente en el intervalo de 50 a 2.000 ó 50 a 1.000 ó 50 a 500 ó 50 a 300 ó 50 a 200 ó 100 a 1.000 atm.

La corriente de alimentación líquida del reactor, mezclada, de alta presión, que soporta etileno, se puede alimentar después directamente a uno o más reactores configurados en paralelo, en serie o una combinación. Alternativamente, la corriente de alimentación líquida, del reactor, mezclada, de alta presión, que soporta etileno, se puede almacenar en un tanque amortiguador previamente a la alimentación a uno o más reactores configurados en paralelo, en serie o una combinación de los mismos. El tanque amortiguador puede incluir un medio de refrigeración, tal como por ejemplo, serpentines de refrigeración y un intercambiador de calor para mantener una temperatura controlada constante. El tanque amortiguador puede incluir también opcionalmente un agitador para mantener la agitación de la corriente de alimentación líquida del reactor, mezclada, de alta presión, que soporta etileno.

Como se describió previamente, los procedimientos para alimentar etileno a un sistema de polimerización que funciona en una fase líquida o fase supercrítica descritos en la presente memoria también pueden incluir una corriente de reciclado de monómeros del reactor. La corriente de recirculación de monómeros puede estar a baja presión. Se puede combinar con el etileno, monómero C_3 a C_{20} y disolvente/diluyente inerte, opcional, a baja presión o se puede presurizar por separado y alimentar al reactor independiente de la corriente de alimentación líquida mezclada que soporta etileno. Si se alimenta la corriente de reciclado de manera separada, se puede medir con uno o más controladores de flujo másico, una o más bombas de medición o una combinación de los mismos y presurizar con posterioridad a la presión del reactor usando una o más bombas de alta presión previamente a alimentarla a uno o más reactores configurados en paralelo, en serie o una combinación de los mismos. Más alternativamente, se puede mezclar la corriente de recirculación de alta presión medida con la corriente de alimentación líquida, mezclada, que soporta etileno, de alta presión, previamente al reactor para formar una corriente de alimentación líquida de reciclado de alta presión y mezclada de alta presión que soporta etileno para alimentación a uno o más reactores configurados en paralelo, en serie o una combinación de los mismos.

Los procedimientos para alimentar etileno a un sistema de polimerización que funciona en una fase líquida o fase supercrítica descritos en la presente memoria pueden incluir uno o más reactores configurados en paralelo, en serie o una combinación de los mismos, en los que los reactores se eligen de tubular, tanque agitado, de bucle y combinaciones de los mismos. Para reactores en serie, el número de reactores puede ser dos, tres, cuatro o cinco. Para reactores en paralelo, el número de trenes paralelos puede ser dos, tres, cuatro o cinco. Para una combinación de reactores en paralelo y en serie, el número de reactores en serie puede oscilar de 2 a 5 y el número de trenes de reactores en paralelo puede oscilar de 2 a 5. Uno o más reactores configurados en paralelo, en serie o una combinación de los mismos puede funcionar a presiones que oscilan desde 50 a 2.000 ó 50 a 1.000 ó 50 a 500 ó 50 a 300 ó 50 a 200 ó 100 a 1.000 atm. Uno o más reactores configurados en paralelo, en serie o una combinación de los mismos funciona dentro de regímenes de procedimiento elegidos de disolución convencional, disolución avanzada, supercrítica y combinaciones de los mismos.

Los procedimientos para alimentar etileno a un sistema de polimerización que funciona en una fase líquida o fase supercrítica descritos en la presente memoria pueden incluir además alimentar una o más corrientes de alimentación de catalizador que comprenden uno o más sistemas catalíticos a uno o más reactores configurados en paralelo, en serie o una combinación de los mismos descritos anteriormente. Los sistemas catalíticos en una o más corrientes de alimentación catalítica pueden incluir uno o más catalizadores, uno o más activadores y uno o más soportes catalíticos. Los catalizadores ejemplares no limitantes pueden incluir catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores de metaloceno, catalizadores de ligando heteroarílico centrados de metal no de metaloceno y catalizadores de metal de transición últimos. Los activadores ejemplares no limitantes pueden incluir activadores de aluminóxano, activadores alquílicos de aluminio, activadores ionizantes, activadores no ionizantes, activadores de aniones no de coordinación (por ejemplo, borato) y combinaciones de los mismos. Soportes catalíticos ejemplares, no limitantes, incluyen: talcos, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos, poliestireno, poliolefinas de poliestireno y divinilbenceno, zeolitas, arcillas, óxidos inorgánicos, sílice, sílice de combustión, alúmina, sílice-alúmina, magnesia, titanía, circonia, cloruro de magnesio, filossilicato de montmorillonita, polímeros acrílicos porosos, materiales en forma de nanopartículas, esferulitas, perlas poliméricas y combinaciones de los mismos.

El resto de la descripción detallada explica los detalles del procedimiento de polimerización que funciona en una fase líquida (disolución o disolución avanzada) o fase supercrítica donde los procedimientos para alimentar etileno descritos en la presente memoria son ventajosos. Los procedimientos ventajosos para alimentar etileno descritos en la presente memoria incluyen al menos un reactor que funciona dentro de una fase fluida densa homogénea (disolución, disolución avanzada o fases supercríticas). Los procedimientos de polimerización que funcionan en una fase fluida densa homogénea usan disolvente o disolventes o monómero o monómeros inertes o sus mezclas como disolvente/diluyente en su estado líquido o supercrítico. Por lo tanto, uno o más reactores descritos en la presente memoria funcionan con sistemas de polimerización en su estado supercrítico homogéneo o en su estado líquido. Tanto en reactores de polimerización supercrítica como en disolución, el procedimiento puede ser un procedimiento de polimerización en masa que funciona con menos de 40% o menos de 30% o menos de 20% en peso o menos de 10% en peso o menos de 5% en peso de disolvente inerte presente en el reactor y en algunas realizaciones, con monómeros volumétricos esencialmente exentos (menos de 1% en peso) de disolventes inertes. En una realización de los procedimientos de alimentación de etileno descritos, los reactores funcionan en condiciones supercríticas homogéneas en masa como se ha descrito en las Publicaciones de Patente de EE.UU. Nos. 2006-0211832 y 2006-0025545.

En otra realización, uno o más reactores funcionan en condiciones en que la disolución polimérica es ayudada sustancialmente por un disolvente inerte (procedimiento en disolución donde el medio de polimerización contiene más de 40% en peso de disolvente, típicamente más de 60% en peso de disolvente) como se ha descrito en la Publicación PCT de Patente Internacional N° WO 2006/044149. Este intervalo de concentraciones de disolvente corresponde en general a una concentración de monómero en el reactor hasta 2,0 moles/l. En otra realización más, uno o más de los reactores funcionan en el estado supercrítico homogéneo y uno o más de los reactores incluidos en el banco de reactores en serie o en paralelo funcionan en el estado de disolución (combinación de reactores de procedimiento en disolución y procedimiento supercrítico homogéneo). Ambos procedimientos de polimerización en disolución y supercrítica homogénea funcionan a presiones suficientemente altas donde los métodos de alimentación de etileno descritos en la presente memoria son ventajosos. Tanto los procedimientos de polimerización en disolución como supercrítica homogénea que proporcionan polímeros en un estado fluido homogéneo se pueden realizar en una fase de monómeros volumétrica usando monómero o monómeros esencialmente puros como disolvente o se puede mantener el polímero en el estado fluido homogéneo empleando un disolvente inerte en concentraciones sustanciales (es decir, 40% en peso o más). El procedimiento de disolución proporciona una fase líquida que contiene polímero en un disolvente inerte o en el monómero esencialmente neto o en su mezcla en su estado líquido. El procedimiento supercrítico homogéneo proporciona el estado fluido polimérico por disolución del producto polimérico en un disolvente inerte o en el monómero esencialmente neto o en su mezcla en su estado supercrítico.

En otra realización, los procedimientos de alimentación de etileno mejorados descritos en la presente memoria se pueden incorporar a uno o más de los reactores asociados a los procedimientos en línea mejorados para mezclar polímeros para mejorar la calidad de la mezcla y reducir los costes de capital y de funcionamiento asociados a una planta de polimerización y mezcla combinadas descrita en la Solicitud de Patente de EE.UU. 12/002.509 y la Solicitud de Patente de EE.UU. N° 12/074.496.

Detalles del procedimiento de polimerización homogénea.

En una o más realizaciones, el procedimiento incluye poner en contacto, en un sistema de polimerización, monómero de etileno y uno o más monómeros C₃ a C₂₀ (ventajosamente propileno) con un catalizador, un activador y opcionalmente diluyente o disolvente inerte, a una temperatura por encima de 40°C o por encima de 50°C o por encima de 60 °C o por encima de 70 °C o por encima de 80°C y a una presión por encima de 10 atm o por encima de 50 atm o por encima de 100 atm o por encima de 130 atm o por encima de 280 atm. La polimerización tiene lugar en un sistema de polimerización homogéneo dentro del reactor. Otros monómeros C₃ a C₂₀ pueden incluir: buteno-1, hexeno-1, octeno-1 o deceno-1 y combinaciones de los mismos.

En una o más realizaciones, la densidad del sistema de polimerización es aproximadamente 0,3 g/ml o más. En una o más realizaciones, la densidad del sistema de polimerización es aproximadamente 0,4 g/ml o más. En una o más realizaciones, la densidad del sistema de polimerización es aproximadamente 0,5 g/ml o más. En una o más realizaciones, la densidad del sistema de polimerización es aproximadamente 0,6 g/ml o más. En una o más realizaciones, la densidad del sistema de polimerización es de desde 0,3 g/ml a 0,75 g/ml o de 0,35 a 0,70 g/ml.

En una o más realizaciones, el rendimiento de polímero de estado estacionario (es decir, conversión de monómero en producto polimérico) por pase es al menos 5% en peso del monómero. En una o más realizaciones, la conversión de monómero en producto polimérico en un solo paso es al menos 10% en peso del monómero. En una o más realizaciones, la conversión de monómero en un producto polimérico en un solo paso es al menos 20% en peso del monómero. En una o más realizaciones, la conversión de monómero en un producto polimérico en un solo paso es al menos 30% en peso del monómero. En una o más realizaciones, la conversión de monómero en producto polimérico en un solo paso es al menos 40% en peso del monómero. En una o más realizaciones, la conversión de monómero en producto polimérico en un solo paso es al menos 50% en peso del monómero. En una o más realizaciones, la conversión de monómero en producto polimérico en un solo paso es al menos 60% en peso del monómero. En una o más realizaciones, la conversión de monómero en producto polimérico en un solo paso es al

menos 70% en peso del monómero. En una o más realizaciones, la conversión de monómero en producto polimérico en un solo paso es al menos 80% en peso del monómero. En una o más realizaciones, la conversión de monómero en producto polimérico en un solo paso es al menos 90% en peso del monómero.

5 En una o más realizaciones, las condiciones de polimerización son suficientes para disolver el producto polimérico en el monómero o monómeros presentes en el estado líquido (es decir, "polimerización en disolución en masa"). En una o más realizaciones, las condiciones de polimerización son suficientes para disolver el producto polimérico en el monómero o los monómeros presentes en el estado supercrítico (es decir, "polimerización supercrítica en masa"). En una o más realizaciones, la temperatura y presión críticas de mezclas de reactor son diferentes de los valores críticos de componentes puros y así son posibles operaciones supercríticas a temperaturas inferiores a la
10 temperatura crítica de uno o más de los monómeros puros (por ejemplo, 92°C para propileno). En una o más realizaciones, los materiales cercanos a amorfo con puntos de fusión bajos así como los materiales amorfos pueden ser producidos incluso por debajo de la temperatura crítica de las mezclas de reactor, es decir, a temperaturas que corresponden al estado líquido condensado del sistema de polimerización en el reactor. En estos casos, la temperatura de funcionamiento puede estar por debajo del punto de ebullición de la mezcla de reacción y así el reactor puede funcionar en lo que con frecuencia se refiere como condiciones de carga líquida. En algunos casos,
15 dicho modo de funcionamiento podría ser deseado para conseguir alto peso molecular (MP) y así caudal de masa fundida bajo (CMF), en particular en la fabricación de copolímeros, tales como copolímeros de propileno y etileno o de etileno y olefina superior.

20 En una o más realizaciones, la temperatura y la presión de la reacción se pueden seleccionar de manera que el sistema de polimerización permanezca a una presión por debajo del punto de turbidez del polímero en el sistema de polimerización particular, tanto como resultado un sistema de polimerización de dos fases: una fase rica en polímero y una fase pobre en polímero. Algunas realizaciones que están por debajo del punto de turbidez del polímero sin embargo funcionan por encima de la temperatura de cristalización del polímero. Los términos "sistema de dos fases" o "sistema de polimerización de dos fases" se refieren a un sistema de polimerización que tiene dos y
25 ventajosamente sólo dos fases. En algunas realizaciones, las dos fases se refieren como una "primera fase" y una "segunda fase". En algunas realizaciones, la primera fase es o incluye una "fase monomérica", que incluye monómero o monómeros y también puede incluir diluyente y algo o todo el producto de polimerización. En ciertas realizaciones, la segunda fase es o incluye una fase sólida, que puede incluir productos de polimerización, por ejemplo, macrómeros y producto polimérico, pero no monómeros, por ejemplo propileno.

30 En una o más realizaciones, la temperatura de polimerización está por encima del punto de turbidez del sistema de polimerización de una sola fase a la presión del reactor. Más ventajosamente, la temperatura es 2°C o más por encima del punto de turbidez del sistema de polimerización a la presión del reactor. En otra realización, la temperatura está entre 40 y 250°C, entre 50 y 200°C, entre 60 y 180°C o entre 70 y 150°C. En otra realización, la temperatura está por encima de 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95, 100, 110 ó 120°C. En otra realización, la temperatura está
35 por debajo de 250, 200, 190, 180, 170, 160 ó 150°C. En una o más realizaciones, la temperatura de polimerización es de 40°C a 190°C. En una o más realizaciones, la temperatura de polimerización es 40°C a 160°C. En una o más realizaciones, la temperatura de polimerización es 40°C a 140°C. En una o más realizaciones, la temperatura de polimerización es 40°C a 130°C. En una o más realizaciones, la temperatura de polimerización es 40°C a 105°C. En una o más realizaciones, la temperatura de polimerización es 40°C a 95°C. En una o más realizaciones, la temperatura de polimerización es 40°C a 65°C.

40 En una o más realizaciones, la temperatura de polimerización está por encima de la temperatura de transición de la fase sólido-fluido del sistema de polimerización a la presión del reactor. Ventajosamente, la temperatura es al menos 2 °C o al menos 5°C por encima de la temperatura de transición de la fase sólido-fluido del sistema de polimerización a la presión del reactor. Más ventajosamente, la temperatura está al menos 10 °C por encima del punto de transformación de la fase sólido-fluido del sistema de polimerización a la presión del reactor.
45

En una o más realizaciones, la presión de polimerización no es inferior a la presión de transición de la fase fluido-fluido del sistema de polimerización a la temperatura del reactor. En una o más realizaciones, la presión de polimerización no es menor que 100 atm por debajo o no menor que 50 atm por debajo o no menor que 20 atm por debajo o no menor que 10 atm por debajo o no menor que 1 atm por debajo o no menor que 0,1 atm por debajo del punto de turbidez del sistema de polimerización a la temperatura del reactor. En una o más realizaciones, la presión está entre 10 atm y 3.000 atm, entre 138 atm y 2.000 atm o entre 200 y 1.500 atm o entre 50 y 1.000 atm. En una o más realizaciones, la presión están por encima de 10, 50, 100, 150, 200, 300 ó 400 atm. En una o más realizaciones, la presión está por debajo de 5.000, 3.000, 2.500, 2.000, 1.000 ó 500 atm. En una o más realizaciones, la presión está entre 10 y 2.000 atm, entre 10 y 1.000 atm o entre 10 y 500 atm o entre 10 y 400 atm o entre 10 y 300 atm o entre 10 y 200 atm o entre 10 y 150 atm o entre 10 y 140 atm o entre 10 y 103 atm o entre 10 y 120 atm o entre 10 y 110 atm. En una o más realizaciones, la presión es 130 atm o más. En una o más realizaciones, la presión es 130 atm a 420 atm. En una o más realizaciones, la presión es 130 atm a 350 atm. En una o más realizaciones, la presión es 130 atm a 280 atm. En una o más realizaciones, la presión es 10 atm a 200 atm.

60 Monómeros

Además de monómero de etileno, se puede usar cualquier otro monómero C₃ a C₂₀ con uno o más dobles enlaces alifáticos (no conjugados). Ejemplos de monómeros C₃ a C₂₀ ventajosos incluyen: propileno, butenos, buteno-1, buteno-2, isobutileno, penteno-1, hexeno-1, hepteno-1, octeno-1, deceno-1, estireno, o-metilestireno, p-metilestireno, 1,3-butadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, divinilbenceno, dicitlopentadieno, norborneno, norbornadieno, vinilnorborneno y etilidenonorborneno.

En una o más realizaciones, se puede usar monómero o monómeros insaturados. Los monómeros incluyen olefinas C₃ a C₂₀, de manera ventajosa olefinas C₃ a C₁₂ y de manera más ventajosa olefinas C₃ a C₈. En algunas realizaciones, los monómeros ventajosos incluyen alfa-olefinas lineales, ramificadas o cíclicas de alfa-olefinas C₃ a C₂₀ y de manera ventajosa alfa-olefinas C₃ a C₁₂. Monómeros olefínicos C₃ a C₂₀ ventajosos pueden ser uno o más de: propileno, butenos, buteno-1, buteno-2, isobutileno, penteno-1, hexeno-1, hepteno-1, octeno-1, deceno-1, estireno, o-metilestireno, p-metilestireno, 1,3-butadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, divinilbenceno, dicitlopentadieno, norborneno, norbornadieno, vinilnorborneno, etilidenonorborneno.

Sistemas catalíticos

Se puede usar cualquier catalizador de polimerización capaz de polimerizar los monómeros descritos si el catalizador es suficientemente activo en las condiciones de polimerización descritas en la presente memoria. Así, los metales de transición del Grupo 3-10 pueden formar catalizadores de polimerización adecuados. Un catalizador de polimerización de olefinas adecuado podrá coordinar a o de otro modo asociarse a, una insaturación alquénica. Los catalizadores de polimerización olefínica ilustrativos, pero no limitantes, incluyen compuestos catalíticos de Ziegler-Natta, compuestos catalíticos de metaloceno, compuestos catalíticos de metal de transición último, catalizadores de ligando heteroarílico centrados de metal no de metaloceno y otros compuestos catalíticos no de metaloceno.

Como se describe en la presente memoria, catalizadores de Ziegler-Natta son los referidos como catalizadores de primera, segunda, tercera, cuarta y quinta generación en el PROPYLENE HANDBOOK, E. P. Moore, Jr., Ed., Hanser, Nueva York, 1.996. Los catalizadores de metaloceno en la misma referencia se describen como catalizadores de sexta generación. Un compuesto catalítico no de metaloceno ejemplar comprende compuestos catalíticos de ligando heteroarílico, centrados de metal no de metaloceno (donde el metal se elige del Grupo 4,5, 6, la series de los lantánidos o la serie de los actínidos de la Tabla Periódica de los Elementos).

Justo como en el caso de catalizadores de metaloceno, estos compuestos catalíticos de ligando heteroarílico, centrados de metal no de metaloceno se fabrican típicamente frescos por mezcla de un compuesto precursor catalítico con uno o más activadores. Compuestos catalíticos de ligando heteroarílico, centrados de metal no de metaloceno se describen con detalle en las Publicaciones de Patente Internacional PCT Nos. WO 02/38628, WO 03/040095 (páginas 21 a 51), WO 03/040201 (páginas 31 a 65), WO 03/040233 (páginas 23 a 52), WO 03/040442 (páginas 21 a 54), WO 2006/38628 y la Solicitud de Patente de EE.UU. N° de Serie 11/714.546.

Compuestos catalíticos de metaloceno y catalíticos no de metaloceno útiles en particular son los descritos en los párrafos [0081] a [0111] de la Patente de EE.UU. N° de Serie 10/667585 y los párrafos [0173] a [0293] de la Patente de EE.UU. N° de Serie 11/177004.

Los procedimientos descritos pueden emplear mezclas de compuestos catalíticos para seleccionar las propiedades que se desean del polímero. Se pueden emplear sistemas catalíticos mixtos en los procedimientos de mezcla en línea para modificar o seleccionar las propiedades físicas o moleculares deseadas. Por ejemplo, los sistemas catalíticos mixtos pueden controlar la distribución de peso molecular de polipropileno isotáctico cuando se usa con los procedimientos de la descripción o para los polímeros de la descripción. En una realización de los procedimientos descritos en la presente memoria, la reacción o las reacciones de polimerización se pueden realizar con dos o más compuestos catalíticos al mismo tiempo o en serie. En particular, se pueden activar dos compuestos catalíticos diferentes con los mismos o diferentes activadores e introducir en el sistema de polimerización a la vez o en momentos diferentes. Estos sistemas también se pueden usar, opcionalmente, con incorporación de dieno para facilitar la ramificación de cadena larga usando sistemas catalíticos mixtos y altos niveles de polímeros terminados en vinilo.

El procedimiento de la presente descripción puede usar uno o más catalizadores en cualquiera de los reactores de la sección del reactor de polimerización. Se puede emplear cualquier número de catalizadores en cualquiera de los reactores de la sección del reactor de polimerización de la presente descripción. Por razones prácticas, no son ventajosos más de cinco catalizadores y son más ventajosos no más de tres catalizadores en cualquier reactor determinado. El procedimiento de la presente descripción puede usar el mismo o diferente catalizador o mezclas catalíticas en los diferentes reactores individuales de la sección del reactor de la presente descripción. Por razones prácticas, el empleo de no más de diez catalizadores es ventajoso y el empleo de no más de seis catalizadores es más ventajoso en el procedimiento de polimerización de la presente descripción.

Uno o más catalizadores empleados en el procedimiento de la presente descripción se pueden disolver de manera homogénea en el sistema de polimerización o pueden formar una fase sólida heterogénea en el reactor. Son ventajosas las operaciones con catalizadores homogéneamente disueltos. Cuando está presente el catalizador como una fase sólida en el reactor de polimerización, puede ser soportado o no soportado. El procedimiento de la presente

descripción puede usar cualquier combinación de catalizadores homogéneos y heterogéneos presente simultáneamente en uno o más de los reactores individuales de la sección del reactor de polimerización, es decir, cualquier reactor de la sección de polimerización de la presente descripción puede contener uno o más catalizadores homogéneos y uno o más catalizadores heterogéneos de manera simultánea.

- 5 El procedimiento de la presente descripción puede usar cualquier combinación de catalizadores homogéneos y heterogéneos empleada en la sección de reactor de polimerización de la presente descripción. Estas combinaciones comprenden situaciones hipotéticas cuando algunos o todos los reactores usan un único catalizador y situaciones hipotéticas cuando algunos o todos los reactores usan más de un catalizador. Uno o más catalizadores empleados en el procedimiento de la presente descripción pueden estar soportados sobre partículas usando sílice de
10 combustión como soporte, que puede estar dispersada en el sistema de polimerización fluido o puede estar contenida en un lecho catalítico de manera estacionaria.

Cuando se dispersan las partículas catalíticas soportadas en el sistema de polimerización, se pueden dejar en el producto polimérico o pueden ser separadas del producto previamente a su cristalización del efluente del reactor de fluido en una etapa de separación que está aguas abajo de la sección del reactor de polimerización. Si se recuperan
15 las partículas catalíticas, se pueden desechar o se pueden reciclar con o sin regeneración. El catalizador también puede estar soportado sobre soportes estructurados, tales como monolitos que comprenden canales rectos o tortuosos, paredes del reactor, tubos internos, etc. Estos soportes estructurados son conocidos en la técnica de la catálisis heterogénea.

Cuando el catalizador o los catalizadores están soportados, es ventajosa la operación con partículas dispersadas o de otro modo definidas. Cuando el catalizador es soportado sobre partículas dispersadas, son ventajosas las operaciones sin recuperación catalítica, es decir, el catalizador se deja en el producto polimérico del procedimiento de la presente descripción. Los catalizadores no soportados disueltos en el sistema de polimerización son lo más ventajoso. El catalizador o los catalizadores pueden ser introducidos de cualquier número de maneras al reactor. Por ejemplo, se puede introducir el catalizador o los catalizadores con la alimentación que contiene monómero o por separado.
25

Además, el catalizador o los catalizadores se pueden introducir a través de uno o múltiples puertos al reactor. Si se usan múltiples puertos para introducir el catalizador o los catalizadores, esos puertos se pueden colocar en esencialmente las mismas o en diferentes posiciones a lo largo de la longitud del reactor. Si se usan múltiples puertos para introducir el catalizador o los catalizadores, la composición y la cantidad de alimentación catalítica a través de los puertos individuales pueden ser las mismas o diferentes. El ajuste en las cantidades y los tipos de catalizador a través de los diferentes puertos permite la modulación de las propiedades poliméricas, tales como distribución de peso molecular, composición, distribución de composición, cristalinidad, etc.
30

Activadores y métodos de activación para compuestos catalíticos:

Los compuestos catalíticos descritos en la presente memoria se combinan con activadores para uso en la presente memoria. Un activador se define como cualquier combinación de reactivos que aumenta la velocidad a la que un complejo de metal polimeriza monómeros insaturados, tales como olefinas. También puede afectar un activador al peso molecular, grado de ramificación, contenido en monómero u otras propiedades del polímero.
35

A. Activadores de aluminóxano y alquílicos de aluminio:

En una forma, se utiliza uno o más aluminóxanos como un activador en los procedimientos de mezcla en línea descritos en la presente memoria. Los aluminóxanos, a veces denominados aluminóxanos en la técnica, son generalmente compuestos oligómeros que contienen subunidades $-Al(R)-O-$, donde R es un grupo alquilo. Ejemplos de aluminóxanos incluyen: metilaluminóxano (MAO), aluminóxano modificado (MMAO), etilaluminóxano e isobutilaluminóxano. Alquílaluminóxanos y alquílaluminóxanos modificados son adecuados como activadores catalíticos, en particular cuando el ligando que se puede extraer es un haluro. También se pueden usar mezclas de diferentes aluminóxanos y aluminóxanos modificados. Para descripciones adicionales, véanse las Patentes de EE.UU. Nº 4.665.208; 4.952.540; 5.041.584; 5.091.352; 5.206.199; 5.204.419; 4.874.734; 4.924.018; 4.908.463; 4.968.827; 5.329.032; 5.248.801; 5.235.081; 5.157.137; 5.103.031 y las patentes europeas EP 0 561 476 A1, EP 0 279 586 B1, EP 0 516 476 A, EP 0 594 218 A1 y la patente internacional WO 94/10180.
40 45

Cuando el activador es un aluminóxano (modificado o no modificado), algunas realizaciones seleccionan la cantidad máxima de activador en un exceso A1/M 5.000 veces molar sobre el compuesto catalítico (por sitio catalítico de metal). El activador a compuesto catalítico mínimo es típicamente una relación molar 1:1.
50

B. Activadores de ionización:

Se considera usar un activador de ionización o estequiométrico, que es neutro o iónico, tal como tetrakis(pentafluorofenil)-borato de tri(n-butil)amonio, un precursor de metaloide de trisperfluorofenilboro o un precursor de metaloide de trisperfluoro-naftilboro, aniones de heterobonano poli halogenado (patente internacional WO 98/43983), ácido bórico (Patente de EE.UU. Nº 5.942.459) o combinaciones de los mismos como un activador en la presente memoria. También se considera usar en la presente memoria activadores neutros o iónicos solos o en
55

combinación con aluminóxano o activadores de aluminóxano modificados.

Ejemplos de activadores estequiométricos neutros incluyen boro trisustituido, aluminio, galio e indio o mezclas de los mismos. Los grupos de tres sustituyentes se seleccionan cada uno independientemente de: alquilos, alqueni-
 5 los, halógeno, alquilos sustituidos, arilos, haluros de arilo, alcoxi y haluros. Los tres grupos son independientemente seleccionados de: halógeno, arilos mono o multicíclicos (incluyendo halosustituidos), alquilos y compuestos de alqueni-
 10 lo y mezclas de los mismos, ventajosamente son grupos alqueni- lo que tienen 1 a 20 átomos de carbono, grupos alquilo que tienen 1 a 20 átomos de carbono, grupos alcoxi que tienen 1 a 20 átomos de carbono y grupos arilo que tienen 3 a 20 átomos de carbono (incluyendo arilos sustituidos). Alternativamente, los tres grupos son alquilos que tienen 1 a 4 grupos de carbono, fenilo, naftilo o mezclas de los mismos. Alternativamente, los tres
 15 grupos son grupos arilo halogenados, ventajosamente fluorados. Alternativamente, el activador estequiométrico neutro es trisperfluorofenilboro o trisperfluoronaftilboro.

Los compuestos activadores estequiométricos iónicos pueden contener un protón activo o algún otro catión asociado a, pero no coordinado a, o sólo coordinado de manera débil a, el ión restante del compuesto de ionización. Dichos
 20 compuestos y similares se describen en las publicaciones de patentes europeas EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-B1-0 500 944, EP-A-0 277 003 y EP-A-0 277 004 y las patentes de EE.UU. Nos. 5.153.157; 5.198.401; 5.066.741; 5.206.197; 5.241.025; 5.384.299 y 5.502.124 y la solicitud de patente de EE.UU. N° de Serie 08/285.380, presentada el 3 de agosto de 1.994.

C. Activadores no ionizantes:

Los activadores son típicamente ácidos de Lewis fuertes que pueden desempeñar la función de activador ionizante o
 25 no ionizante. Los activadores descritos previamente como activadores ionizantes también se pueden usar como activadores no ionizantes.

La extracción de ligandos neutros formales se puede conseguir con ácidos de Lewis que presenten una afinidad por
 30 ligandos neutros formales. Estos ácidos de Lewis son típicamente insaturados o débilmente coordinados. Ejemplos de activadores no ionizantes incluyen: $R^{10}(R^{11})_3$, donde R^{10} es un elemento del grupo 13 y R^{11} es un hidrógeno, un hidrocarbilo, un hidrocarbilo sustituido o un grupo funcional. Típicamente, R^{11} es un areno o un areno perfluorado. Activadores no ionizantes incluyen también compuestos de metales de transición débilmente coordinados tales como complejos olefínicos de valencia baja.

Ejemplos no limitantes de activadores no ionizantes incluyen: BMe_3 , BEt_3 , $B(iBu)_3$, BPh_3 , $B(C_6F_5)_3$, $AlMe_3$, $AlEt_3$, $Al(iBu)_3$, $AlPh_3$, $B(C_6F_5)_3$, aluminóxano, $CuCl$, $Ni(1,5\text{-ciclooctadieno})_2$.

35 Ácidos de Lewis neutros adicionales son conocidos en la técnica y serán adecuados para extraer ligandos neutros formales. Véase en particular el artículo de revisión por E. Y.-X. Chen y T. J. Marks, "Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure-Activity Relationships", Chem. Rev., 100, 1.391-1.434 (2.000).

Los activadores no ionizantes adecuados incluyen: $R^{10}(R^{11})_3$, donde R^{10} es un elemento del grupo 13 y R^{11} es un
 40 hidrógeno, un hidrocarbilo, un hidrocarbilo sustituido o un grupo funcional. En una o más realizaciones, R^{11} es un areno o un areno perfluorado.

Otros activadores no ionizantes incluyen: $B(R^{12})_3$, donde R^{12} es un areno o un areno perfluorado. Los activadores
 45 ilustrativos pueden incluir activadores ionizantes y no ionizantes basados en perfluoroarilborano y boratos de perfluoroarilo tales como $PhNMe_2H^+ B(C_6F_5)_4^-$, $(C_6H_5)_3C^+ B(C_6F_5)_4^-$ y $B(C_6F_5)_3$. Activadores adicionales que se pueden usar se describen en la patente internacional WO 03/064433A1.

Soportes

En otra realización, las composiciones catalíticas de esta descripción incluyen un material de soporte o portador. Por
 50 ejemplo, uno o más componentes catalíticos y/o uno o más activadores se pueden depositar sobre, poner en contacto con, vaporizar con, unir a, o incorporar en, adsorbido o absorbido en, o sobre, uno o más soportes o portadores.

El material de soporte es cualquiera de los materiales de soporte convencionales. Ventajosamente, el material de
 55 soporte es un material de soporte poroso, por ejemplo, talco, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos. Otros materiales de soporte incluyen materiales de soporte resinosos tales como poliestireno, soportes orgánicos funcionalizados o reticulados, tales como poliolefinas de poliestireno y divinilbenceno o compuestos poliméricos, zeolitas, arcillas o cualquier otro material de soporte orgánico o inorgánico y similares o mezclas de los mismos.

Los materiales de soporte ventajosos son óxidos inorgánicos que incluyen los óxidos de metal del Grupo 2, 3, 4, 5,
 60 13 ó 14. Los soportes ventajosos incluyen sílice, que puede ser o no deshidratada, sílice de combustión, alúmina (patente internacional WO 99/60033), sílice-alúmina y mezclas de los mismos. Otros soportes útiles incluyen magnesia, titanía, circonia, cloruro de magnesio (Patente de EE.UU. N° 5.965.477), montmorillonita (Patente Europea EP-B1 0 511 665), filosilicatos, zeolitas, talco y arcillas (Patente de EE.UU. N° 6.034.187). Además, se

5 pueden usar combinaciones de estos materiales de soporte, por ejemplo, sílice-cromo, sílice-alúmina, sílice-titania y similares. Materiales de soporte adicionales pueden incluir los polímeros acrílicos porosos descritos en la patente europea EP 0 767 184 B1. Otros materiales de soporte incluyen compuestos formados por nanopartículas como se describe en la patente internacional PCT WO 99/47598, aerogeles como se describe en la patente internacional WO 99/48605, esferulitas como se describe en la Patente de EE.UU. N° 5.972.510 y perlas poliméricas como se describe en la patente internacional WO 99/50311.

10 Es ventajoso que el material de soporte, lo más ventajosamente un óxido inorgánico, presente una superficie específica en el intervalo de desde 10 a 700 m²/g, volumen de poro en el intervalo de desde 0 a 4,0 ml/g y tamaño promedio de partícula en el intervalo de desde 0,02 a 50 µm. Más ventajosamente, la superficie específica del material de soporte está en el intervalo de desde 50 a 500 m²/g, volumen de poro desde 0 a 3,5 cc/g y tamaño promedio de partícula de desde 0,02 a 20 µm. De manera lo más ventajosa la superficie específica del material de soporte está en el intervalo de desde 100 a 400 m²/g, volumen de poro de 0 a 3,0 ml/g y tamaño promedio de partícula de 0,02 a 10 µm.

15 También se pueden usar soportes no porosos como soportes en los procedimientos descritos en la presente memoria. Por ejemplo, en una realización ventajosa se pueden usar los soportes de sílice de combustión no porosos descritos en la Patente de EE.UU. 6590055.

Activadores útiles adicionales para uso en los procedimientos de esta descripción incluyen arcillas que se han tratado con ácidos (tales como H₂SO₄) y se combinan después con alquilos metálicos (tales como trietilaluminio) como se describe en la Patente de EE.UU. 6.531.552 y la patente europea EP 1 160 261 A1.

20 Eliminadores

Los compuestos que destruyen impurezas sin destruir el catalizador se refieren como eliminadores por un experto en la técnica de la polimerización. Las impurezas pueden dañar los catalizadores reduciendo su actividad. Los eliminadores se pueden alimentar opcionalmente al reactor o los reactores del procedimiento descrito en la presente memoria. Actividad catalítica se puede definir de muchas formas diferentes. Por ejemplo, se puede expresar actividad catalítica como frecuencia de recambio, es decir, el número de moles de monómeros convertidos en el producto en una unidad de tiempo por un mol de catalizador. Para un reactor determinado funciona en el mismo tiempo de permanencia, también se puede medir la actividad catalítica en términos de productividad catalítica, expresado habitualmente como el peso de polímero fabricado por unidad de peso de catalizador.

30 Los eliminadores para uso en los procedimientos descritos en la presente memoria pueden ser compuesto o compuestos químicos diferentes a partir del activador catalítico. Eliminadores ejemplares no limitantes incluyen compuestos de alquilaluminio, tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio y trioctilaluminio. El eliminador también puede ser el mismo que el activador catalítico y en general se aplica en exceso de lo que se requiere para activar completamente el catalizador. Estos eliminadores incluyen, pero no se limitan a, aluminóxanos, tales como metilaluminóxano. El eliminador se puede introducir también en el reactor con la alimentación de monómero o con cualquier otra corriente de alimentación. En una realización particular, el eliminador se introduce con la alimentación que contiene monómero. El eliminador se puede disolver de manera homogénea en el sistema de polimerización o puede formar una fase sólida separada. En una realización particular, los eliminadores se disuelven en el sistema de polimerización.

Disolventes/diluyentes

40 Disolventes/diluyentes ventajosos para uso en la presente descripción incluyen uno o más de alcanos C₂ a C₂₄, de manera ventajosa propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, n-hexano, hexanos mixtos, isohexano, ciclopentano, ciclohexano, etc., compuestos aromáticos de un solo anillo, tales como tolueno y xilenos. En algunas realizaciones ventajosas, el diluyente comprende uno o más de metano, etano, propano, butano, isobutano, isopentano y hexanos. En realizaciones ventajosas, el disolvente/diluyente es reciclable.

45 Diluyentes ventajosos también incluyen isoparafinas C₄ a C₁₅₀, de manera ventajosa isoparafinas C₄ a C₁₀₀, ventajosamente isoparafinas C₄ a C₂₅, más ventajosamente isoparafinas C₄ a C₂₀. Por isoparafina se quiere decir que las cadenas parafínicas poseen ramificación alquílica C₁ a C₁₀ a lo largo de al menos una porción de cada cadena parafínica. Más en particular, las isoparafinas son hidrocarburos alifáticos saturados cuyas moléculas presentan al menos un átomo de carbono unido a al menos otros tres átomos de carbono o al menos una cadena lateral (es decir, una molécula que tiene uno o más átomos de carbono terciarios o cuaternarios) y ventajosamente en las que el número total de átomos de carbono por molécula está en el intervalo entre 6 y 50 y entre 10 y 24 en otra realización y de 10 a 15 en otra realización más. Estarán presentes típicamente diversos isómeros de cada número de carbonos. Las isoparafinas también pueden incluir cicloparafinas con cadenas laterales ramificadas, en general como un componente minoritario de la isoparafina. De manera ventajosa, la densidad (ASTM 4052, 15,6/15,6°C) de estas isoparafinas oscila desde 0,65 a 0,83 g/cm³; el punto de vertido es -40°C o menor, de manera ventajosa -50°C o menor, la viscosidad (ASTM 445, 25°C) es de 5x10⁻⁷ a 2x10⁻⁵ m²/s (0,5 a 20 cSt) a 25°C y los pesos moleculares promedio ponderales en el intervalo de 100 a 300 g/mol. Algunas isoparafinas adecuadas están comercialmente disponibles bajo el nombre comercial ISOPAR (ExxonMobil Chemical Company, Houston TX) y se

describen en, por ejemplo, la Patente de EE.UU. 6.197.285; 3.818.105 y 3.439.088 y se venden comercialmente como series de isoparafinas ISOPAR. Otras isoparafinas adecuadas también están comercialmente disponibles bajo los nombres comerciales SHELLSOL (por Shell), SOLTROL (por Chevron Phillips) y SASOL (por Sasol Limited). SHELLSOL es un producto del Grupo de Compañías Royal Dutch/Shell, por ejemplo Shellsol TM (intervalo de punto de ebullición= 215-260°C). SOLTROL es un producto de Chevron Phillips Chemical Co. LP, por ejemplo SOLTROL 220 (punto de ebullición = 233-280°C). SASOL es un producto de Sasol Limited (Johannesburg, Sudáfrica), por ejemplo SASOL LPA-210, SASOL-47 (punto de ebullición = 238-274°C).

En otra realización, los diluyentes ventajosos incluyen n-parafinas C₄ a C₂₅, de manera ventajosa n-parafinas C₄ a C₂₀, de manera ventajosa n-parafinas C₄ a C₁₅ con menos de 0,1%, ventajosamente menos de 0,01 % de compuestos aromáticos. Algunas n-parafinas adecuadas están comercialmente disponibles con el nombre comercial NORPAR (ExxonMobil Chemical Company, Houston TX) y se venden comercialmente como series NORPAR de n-parafinas. En otra realización, los diluyentes ventajosos incluyen hidrocarburos alifáticos desaromatizados que comprenden una mezcla de parafinas normales, isoparafinas y cicloparafinas. Típicamente, son una mezcla de parafinas normales, isoparafinas y cicloparafinas C₄ a C₂₅, de manera ventajosa C₅ a C₁₈, de manera ventajosa C₅ a C₁₂. Contienen niveles muy bajos de hidrocarburos aromáticos, ventajosamente menos de 0,1, ventajosamente menos de 0,01 de compuestos aromáticos. Hidrocarburos alifáticos de desaromatizados adecuados están comercialmente disponibles con el nombre comercial EXXSOL (ExxonMobil Chemical Company, Houston TX) y se venden comercialmente como series EXXSOL de hidrocarburos alifáticos desaromatizados.

En otra realización, el diluyente comprende hasta 20% en peso de oligómeros de olefinas C₆ a C₁₄ y/u oligómeros de olefinas lineales con 6 a 14 átomos de carbono, de manera más ventajosa 8 a 12 átomos de carbono, de manera más ventajosa 10 átomos de carbono con una viscosidad cinemática de 10 o más (cuando se mide por ASTM D 445) y de manera ventajosa con un índice de viscosidad ("VI"), cuando se determina por ASTM D-2270 de 100 o más.

En otra realización, el diluyente comprende hasta 20% en peso de oligómeros de parafinas C₂₀ a C_{1.500}, ventajosamente parafinas C₄₀ a C_{1.000}, ventajosamente parafinas C₅₀ a C₇₅₀, ventajosamente parafinas C₅₀ a C₅₀₀. En otra realización, el diluyente comprende hasta 20% en peso de oligómeros hidroacabados de: 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno y 1-dodeceno. Dichos oligómeros están comercialmente disponibles como SHF y SuperSyn PAO's (ExxonMobil Chemical Company, Houston TX). Otros oligómeros útiles incluyen los vendidos con los nombres comerciales Synfluid™ disponibles en ChevronPhillips Chemical Co. en Pasadena Texas, Durasyn™ disponible en BP Amoco Chemicals en Londres, Inglaterra, Nexbase™ disponible en Fortum Oil and Gas en Finlandia, Synton™ disponible en Chemtura Corporation en Middlebury CT, USA, EMERY™ disponible en Cognis Corporation en Ohio, USA.

En otra realización, el diluyente comprende un hidrocarburo fluorado. Fluorocarbonos ventajosos para uso en esta descripción incluyen perfluorocarbonos ("PFC" o "los PFC") y o hidrofluorocarbonos ("HFC" o "los HFC"), referidos de manera colectiva como "hidrocarburos fluorados" o "fluorocarbonos" ("FC" o "los FC"). Los fluorocarbonos se define que son compuestos que consisten esencialmente en al menos un átomo de carbono y al menos un átomo de flúor y opcionalmente un átomo o átomos de hidrógeno. Un perfluorocarbono es un compuesto que consiste esencialmente en átomo de carbono y átomo de flúor e incluye por ejemplo perfluoroalcanos C₁ a C₄₀, lineales, ramificados o cíclicos. Un hidrofluorocarbono es un compuesto que consiste esencialmente en carbono, flúor e hidrógeno. Los FC ventajosos incluyen los representados por la fórmula: C_xH_yF_z en la que x es un número entero de 1 a 40, alternativamente de 1 a 30, alternativamente de 1 a 20, alternativamente de 1 a 10, alternativamente de 1 a 6, alternativamente de 2 a 20, alternativamente de 3 a 10, alternativamente de 3 a 6, de manera lo más ventajosa de 1 a 3, en la que y es un número entero mayor que o igual a 0 y z es un número entero y al menos uno, más ventajosamente, y y z son números enteros y al menos uno. Para los fines de esta descripción y las reivindicaciones adjuntas, los términos hidrofluorocarbonos y fluorocarbono no incluyen clorofluorocarbonos.

Con respecto al sistema de polimerización, los diluyentes y disolventes ventajosos son aquéllos que son solubles en e inertes para el monómero y cualquier otro componente de polimerización a las temperaturas y presiones de polimerización usadas.

Configuración del procedimiento de polimerización.

Se puede usar uno o más reactores en serie o en paralelo. El compuesto catalítico y el activador se pueden suministrar como una disolución o suspensión, por separado al reactor, activados en línea justo previamente al reactor o preactivados y bombeados como una disolución o suspensión activada al reactor. Una operación ventajosa son dos disoluciones activadas en línea. Las polimerizaciones se llevan a cabo en una operación de un solo reactor, en que se añaden de manera continua monómero, monómeros, catalizador/activador, eliminador y modificadores opcionales a un único reactor o en una operación de reactores en serie, en que se añaden los componentes anteriores a cada uno de dos o más reactores conectados en serie. Los componentes catalíticos se pueden añadir al primer reactor en la serie. El componente catalítico también se puede añadir a ambos reactores, añadiéndose un componente a la primera reacción y otro componente a otros reactores.

En una o más realizaciones, la polimerización tiene lugar en reactores de alta presión donde, ventajosamente, el

reactor es sustancialmente no reactivo con los componentes de la reacción de polimerización y puede resistir las altas presiones y temperaturas que tienen lugar durante la reacción de polimerización. Tales reactores se conocen como reactores de alta presión para los fines de esta descripción. Tener en cuenta estas altas presiones y temperaturas permitirá que el reactor mantenga el sistema de polimerización en su condición homogénea.

5 Recipientes de reacción adecuados incluyen los conocidos en la técnica para mantener reacciones de polimerización de alta presión. Los reactores adecuados se seleccionan de: autoclave, bucle alrededor de bomba o autoclave, reactores tubulares y autoclave/ reactores tubulares, entre otros.

Los reactores de autoclave pueden funcionar en modo discontinuo o continuo. Para proporcionar mejor productividad y así reducir el coste de producción, es ventajoso el funcionamiento continuo en operaciones comerciales. Los reactores tubulares siempre funcionan en modo continuo. Típicamente, los reactores de autoclave presentan relaciones longitud a diámetro de 1:1 a 20:1 y están provistos de agitador de múltiples hojas de alta velocidad (hasta 209 rad/s (2.000 rpm)). Las presiones del autoclave comerciales son típicamente mayores que 50 atm con un máximo de típicamente menor que 200 atm. La presión máxima de los autoclaves comerciales, sin embargo, puede aumentar con los avances en la ingeniería mecánica y la ciencia de los materiales. Cuando el autoclave presenta una relación longitud a diámetro baja (tal como menor que cuatro), las corrientes de alimentación se inyectan típicamente en sólo una posición a lo largo de la longitud del reactor. Los reactores con relaciones longitud a diámetro grandes pueden presentar múltiples puertos de inyección en casi la misma posición a lo largo de la longitud del reactor pero radialmente distribuidas para permitir el intermezclamiento más rápido de los componentes de la alimentación con el sistema de polimerización. En el caso de reactores tanque agitados, la introducción separada del catalizador es posible y con frecuencia ventajosa. Dicha introducción evita la posible formación de puntos calientes en la zona de alimentación no agitada entre el punto de mezclado y la zona agitada del reactor. Las inyecciones en dos o más posiciones a lo largo de la longitud del reactor también son posibles y a veces ventajosas. Por ejemplo, en reactores en los que la relación longitud a diámetro es alrededor de 4-20, el reactor puede contener ventajosamente hasta seis diferentes posiciones de inyección. Adicionalmente, en los autoclaves mayores, uno o más dispositivos de fijación laterales soportan el agitador de alta velocidad. Estos dispositivos de fijación también pueden dividir el autoclave en dos o más zonas. Las hojas de mezcla en el agitador pueden diferir de una zona a otra para permitir un diferente grado de flujo turbulento y retromezclamiento en gran parte independientemente, en las zonas separadas. Dos o más autoclaves con una o más zonas pueden conectarse cascada en serie para aumentar el tiempo de permanencia o para adaptar la estructura polimérica. Una cascada de reactores en serie consiste en dos o más reactores conectados en serie, en que el efluente de al menos un reactor aguas arriba se alimenta al siguiente reactor aguas abajo en la cascada. Además del efluente del reactor o de los reactores aguas arriba, la alimentación de cualquier reactor en la cascada en serie puede ser aumentada con cualquier combinación de corrientes de alimentación de monómero, catalizador o disolvente, frescas o recicladas, adicionales. También se pueden disponer dos o más reactores en una configuración en paralelo. Los brazos individuales de tales disposiciones en paralelo se denominan trenes de reactores. Estos trenes de reactores a su vez pueden comprender un reactor o una cascada en serie de reactores que crea una combinación de reactores en serie y en paralelo.

Los reactores tubulares también son aptos para uso en esta descripción, ventajosamente en reactores tubulares capaces de funcionar hasta 3.000 atm. Los reactores tubulares ventajosos están provistos de refrigeración externa y uno o más puntos de inyección a lo largo de la zona de reacción (tubular). Como en los autoclaves, estos puntos de inyección sirven como puntos de entrada para monómeros (tal como propileno), uno o más monómeros, catalizador o mezclas de éstos. De manera ventajosa, el régimen de flujo en un reactor tubular no es laminar y los caudales son suficientemente altos para exceder de un valor del número de Reynolds de 2.000. Cuando el número de Reynolds excede de 2.000, el flujo llega a ser cada vez más turbulento. Típicamente, los flujos caracterizados por valores del número de Reynolds de 4.000 o más son completamente turbulentos. La turbulencia del flujo facilita el desarrollo de un frente de flujo de fluido "plano" con caudales casi idénticos y permite así un tiempo de permanencia casi idéntico de los reactivos que pasan por el reactor tubular. La turbulencia también reduce la resistencia a la transferencia de calor así permite retirar mejor calor de éste y más incluso el perfil de temperatura en el reactor. La función de la turbulencia y sus efectos sobre la distribución del tiempo de permanencia, transferencia de calor, etc., son conocidos en la técnica de la ingeniería química. En reactores tubulares, el enfriamiento externo permite la conversión de monómero aumentada en relación con un autoclave, donde la relación superficie a volumen baja impide cualquier eliminación significativa de calor. Los reactores tubulares presentan una válvula de salida especial que puede enviar una onda de choque de presión hacia atrás a lo largo del tubo. La onda de choque ayuda a sacar cualquier resto polimérico que se haya formado en las paredes del reactor durante el funcionamiento. Otra manera de aplicar los depósitos de las paredes es fabricar el tubo con superficies internas lisas, no pulidas. Los reactores tubulares ventajosos pueden funcionar a presiones hasta 3.000 atm y de manera ventajosa tienen longitudes de 100-4.000 metros y diámetros internos normalmente menores que 12,5 cm, por lo tanto a veces tienen relaciones longitud/diámetro por encima de 40.000.

Los trenes de reactores que emparejan autoclaves con reactores tubulares también pueden servir en los procedimientos de la descripción. En tales casos, el autoclave típicamente precede al reactor tubular o los dos tipos de reactores forman trenes separados de una configuración de reactores en paralelo. Dichos sistemas pueden presentar inyección de catalizador y/o componentes de la alimentación adicionales en diferentes puntos en el autoclave y más en particular a lo largo de la longitud del tubo.

Tanto en autoclaves como en reactores tubulares, en la inyección, las alimentaciones se enfrían ventajosamente a

temperatura casi normal o por debajo para proporcionar enfriamiento máximo y así producción de polímero máxima dentro de los límites de la temperatura de funcionamiento máxima. En el funcionamiento del autoclave, un precalentador funciona en el inicio, pero no después de que la reacción alcance el estado estacionario si la primera zona de mezcla presenta algunas características de retromezclamiento. En reactores tubulares, la primera sección de tubos de doble camisa se calienta en vez de enfriarse y se hace funcionar de manera continua. Un reactor tubular bien diseñado se caracteriza como flujo de pistón. Flujo de pistón es un patrón de flujo con diferencias de caudal radial mínimas. Tanto en autoclaves multizona como en reactores tubulares, se puede inyectar catalizador a la entrada y opcionalmente en uno o más puntos a lo largo del reactor. Las alimentaciones de catalizador inyectadas en los puntos de inyección de entrada y otros puntos de inyección pueden ser iguales o diferentes en términos de contenido, densidad, concentración, etc. Elegir diferentes alimentaciones de catalizador permite la adaptación del diseño del polímero.

Además de los reactores de autoclave, reactores tubulares o una combinación de estos reactores, son útiles los reactores de tipo bucle en esta descripción. En este tipo de reactor, el monómero entra y el polímero sale de manera continua en diferentes puntos a lo largo del bucle, aunque una bomba en línea hacer circular de manera continua el contenido (líquido de reacción). Las velocidades de retirada de alimentación/producto controlan el tiempo de permanencia promedio total. Una camisa de enfriamiento retira el calor de reacción del bucle.

En general, las temperaturas de entrada de la alimentación están generalmente cerca de o por debajo de las temperaturas normales para proporcionar enfriamiento a la reacción exotérmica en el reactor que funciona por encima de la temperatura de cristalización del producto polimérico.

Los procedimientos descritos en la presente memoria pueden presentar tiempos de permanencia tan cortos como 0,5 segundos y tan largos como una hora. En realizaciones ventajosas, los tiempos de permanencia son desde 10 segundos a 60 minutos, ventajosamente de 15 segundos a 30 minutos, más ventajosamente de 30 segundos a 30 minutos, más ventajosamente de 2 minutos a 30 minutos. En algunas realizaciones, el tiempo de permanencia puede ser seleccionado de 10, 30, 45, 50 segundos, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 y 60 minutos. Los tiempos de permanencia máximos prácticos se pueden seleccionar de 5, 10, 15, 30, 60 minutos. En general, los procedimientos de la descripción eligen tiempos de permanencia de desde 1 minuto a 60 minutos; más en particular 2 minutos a 30 minutos.

Dividir la cantidad total de polímero que se recoge durante el tiempo de reacción por la cantidad de monómero añadida a la reacción proporciona la velocidad de conversión. La velocidad de conversión de monómero en polímero para los procedimientos descritos puede ser tan alta como 90%. Por razones prácticas, por ejemplo para limitar la viscosidad, pueden ser ventajosas conversiones inferiores. Además, por razones prácticas, por ejemplo para limitar el coste de reciclado de monómero, pueden ser ventajosas conversiones mínimas. Así, el procedimiento se puede realizar a velocidades de conversión prácticas de 80, 60 o menos por ciento, 3-80, 5-80, 10-70, 15-70, 20-70, 25-60, 3-60, 5-60, 10-60, 15-60, 20-60, 10-50, 5-40, 10-40, 40-50, 15-40, 20-40 o 30-40 por ciento de conversión, de manera ventajosa mayor que 10 o mayor que 20 por ciento de conversión.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos (uno comparativo y uno inventivo) están previstos basándose en cálculos teóricos y sirven para ilustrar una o más ventajas de los procedimientos para alimentar etileno a un sistema de polimerización que funciona en un etileno de fase líquida o fase supercrítica descrito en la presente memoria.

Para los fines de los ejemplos, un reactor de polimerización continua que fabrica un copolímero de etileno-propileno que requiere alimentación de 10.000 kg/h que comprende 20% en peso de etileno y 80% en peso de propileno. La reacción tiene que tener lugar en monómero neto (también referido como volumétrico) a 700 atm/70 MPa (10.150 psi), en el caso de que la mezcla de monómeros llegue a ser un buen disolvente para el copolímero. Ambos monómeros están disponibles a presión de 70 atm/7 MPa (1.015 psi) y 35°C. La eficacia adiabática de cada operación unitaria de compresión o de bombeo se considera que es 90%.

Ejemplo comparativo

La Figura 1 representa un procedimiento esquemático 100 de la técnica anterior para alimentar monómero de etileno a un reactor de polimerización en forma gaseosa usando dos compresores. Con referencia la Figura 1, se hace pasar una corriente 102 de alimentación de etileno a baja presión a través de un compresor 103 de fase 1, después un intercambiador 107 de calor para retirar el calor generado durante el trabajo de compresión y después un compresor 105 de la etapa 2 para formar una corriente 109 de etileno de alta presión. Se presuriza una corriente 104 de propileno de baja presión con una bomba 110 de alta presión para formar una corriente 111 de propileno de alta presión. La corriente 109 de etileno de alta presión y la corriente 111 de propileno de alta presión se combinan en un punto 106 de mezcla para formar una corriente 108 de alimentación del reactor de mezcla que soporta etileno de alta presión. Después se alimenta la corriente 108 de alimentación del reactor mezclada de alta presión que soporta etileno a un reactor 114 de tanque agitado. La corriente 116 de efluente del reactor que contiene copolímero de etileno-propileno emerge después del reactor 114 de tanque agitado para tratamiento adicional aguas abajo.

La corriente 102 de etileno es comprimida desde 70 atm/7 MPa (1.015 psi) a 70 MPa (10.150 psi) en dos fases con

ES 2 537 425 T3

los dos compresores 103, 105. No se considera seguro comprimir etileno en estas condiciones en una sola fase, debido a que el calor de compresión daría como resultado temperaturas de descarga que excederían de ~120°C, que es el nivel considerado máximo para evitar la descomposición exotérmica descontrolada de etileno. Con compresión en dos fases, la temperatura de descarga máxima es 105°C. La corriente 104 de propileno es bombeada de 70 atm/7 MPa (1.015 psi) a 70 MPa (10.150 psi) en una fase de bombeo única con la bomba 110 de alta presión. El propileno es mucho menos compresible que el etileno en estas condiciones y la fase de bombeo única da como resultado una elevación de temperatura de 35 a justo 73 °C. La energía total requerida para hacer funcionar los dos compresores 103,105 y una bomba 110 de alta presión para alimentar la corriente combinada al reactor 114 de tanque agitado cuando se calcula en la tabla a continuación es 400 kW.

10 Energía de alimentación de etileno y propileno para procedimientos de la técnica anterior:

Nombre de la Corriente		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
Descripción de la Corriente		Etileno	C1 Desc.	C2 Succ.	C2 Desc.	Propileno	P1 Desc.	Alimentación Combinada
Fase		Vapor	Vapor	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido
Temperatura	grado C	35,000	105,865	35,000	77,249	35,000	72,593	72,978
Presión	kPa	7.000,000	22.000,000	22.000,000	70.000,000	7.000,000	70.000,000	70.000,000
Peso Molecular Total		28,054	28,054	28,054	28,054	42,081	42,081	40,077
Caudal	kmol/h	35,646	35,646	35,646	35,646	213,875	213,875	249,521
Caudal	kg/h	1.000,000	1.000,000	1.000,000	1.000,000	9.000,000	9.000,000	10.000,000
Composición								
ETENO		1,000	1,000	1,000	1,000	0,000	0,000	0,143
PROPENO		0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	1,000	0,857
EICOSENO1		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Nombre Compresor		C1	C2
Descripción Compresor			
Presión	kPa	22.000,0000	70.000,000
Temperatura	grado C	105,8650	77,2490
Cabeza	M	7.714,0103	12.788,2188
Trabajo Real	kW	21,0207	34,8479
Coef., Isoentrópico k		2,0346	7,9719

Nombre Bomba		P1
Descripción Bomba		
Ganancia Presión	kPa	63.000,0000
Cabeza	M	12.635,7852
Trabajo	kW	343,9742

Ejemplo inventivo:

15 Haciendo referencia de nuevo la Figura 2 y utilizando propileno para la corriente 4 de monómero C₃ a C₂₀, se puede calcular la energía requerida para alimentar el etileno y propileno al reactor 14 tanque agitado en las mismas condiciones que el ejemplo comparativo anterior (un reactor de polimerización continua preparando un copolímero de etileno-propileno que requiere una alimentación de 10.000 kg/h que comprende 20% en peso de etileno y 80% en peso de propileno).

ES 2 537 425 T3

5 La corriente 2 de etileno de baja presión y la corriente 4 de propileno de baja presión se mezclan en línea en el punto 6 de mezcla a un nivel de presión de 70 atm/7 MPa (1.015 psi), dando como resultado una corriente de fase líquida única a 40 °C. La mezcla 108 de etileno-propileno de baja presión resultante se bombea en una bomba 10 de alta presión de una sola fase hasta 700 atm/70 MPa (10.150 psi). La temperatura de la mezcla 12 de etileno-propileno de alta presión aumenta a 83 °C por esta bomba. La energía total requerida para alimentar la corriente de etileno-propileno de alta presión combinada al reactor 14 de tanque agitado como se calcula en la tabla a continuación es 404 kW.

Energía de la alimentación de etileno y propileno para la realización del procedimiento inventivo:

Nombre de la Corriente		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
Descripción de la Corriente		Etileno	C1 Desc.	C2 Succ.	C2 Desc.	Propileno	P1 Desc.	Alimentación Combinada
Fase		Vapor	Vapor	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido
Temperatura	grado C	35,000	105,865	35,000	77,249	35,000	72,593	72,978
Presión	kPa	7.000,000	22.000,000	22.000,000	70.000,000	7.000,000	70.000,000	70.000,000
Peso Molecular Total		28,054	28,054	28,054	28,054	42,081	42,081	40,077
Caudal	kmol/h	35,646	35,646	35,646	35,646	213,875	213,875	249,521
Caudal	kg/h	1.000,000	1.000,000	1.000,000	1.000,000	9.000,000	9.000,000	10.000,000
Composición ETENO		1,000	1,000	1,000	1,000	0,000	0,000	0,143
PROPENO		0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	1,000	0,857
EICOSENO1		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Nombre Compresor		C1	C2	Nombre Bomba		P1
Descripción Compresor				Descripción Bomba		
Presión	kPa	22.000,0000	70.000,000	Ganancia Presión	kPa	63.000,0000
Temperatura	grado C	105,8650	77,2490	Cabeza	M	12.635,7852
Cabeza	M	7.714,0103	12.788,2188	Trabajo	kW	343,9742
Trabajo Real	kW	21,0207	34,8479			
Coef., Isoentrópico k		2,0346	7,9719			

10 El ejemplo comparativo y el ejemplo inventivo discutidos anteriormente ilustran cómo el procedimiento para alimentar etileno a un sistema de polimerización que funciona en una fase líquida o fase supercrítica descrito en la presente memoria simplifica la alimentación de etileno a un reactor de copolimerización que funciona en una fase líquida o fase supercrítica. En particular, el número de operaciones unitarias de maquinaria de rotación se redujo de tres a una mientras la energía requerida para presurizar las existencias de alimentación fue esencialmente la misma. El funcionamiento de la maquinaria de rotación, como compresores, se caracteriza por un tiempo de mantenimiento relativamente alto dando como resultado pérdidas de producción y coste de mantenimiento aumentado.

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para alimentar etileno a un sistema de polimerización que funciona en una fase líquida o fase supercrítica que comprende:
- proporcionar una corriente de etileno de baja presión, una o más corrientes de monómero C₃ a C₂₀ de baja presión, una corriente de disolvente/diluyente inerte de baja presión, opcional, y uno o más reactores configurados en paralelo, en serie o una combinación de los mismos;
- 10 medir la corriente de etileno de baja presión, una o más corrientes de monómero C₃ a C₂₀ de baja presión y la corriente de disolvente/diluyente inerte de baja presión, opcional;
- mezclar la corriente de etileno de baja presión medida, una o más corrientes de monómero C₃ a C₂₀ de baja presión medidas y la corriente de disolvente/diluyente inerte, opcional, de baja presión, medida, para formar una corriente de alimentación líquida, mezclada, de baja presión, que soporta etileno;
- 15 presurizar la corriente de alimentación líquida, mezclada, de baja presión, que soporta etileno, a la presión del sistema de polimerización con una o más bombas de alta presión para formar una corriente de alimentación del reactor mezclada, de alta presión, que soporta etileno y
- alimentar la corriente de alimentación del reactor mezclada, de alta presión, que soporta etileno, con uno o más reactores configurados en paralelo, en serie o una combinación de los mismos.
- 20 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la corriente de alimentación de etileno de baja presión medida comprende de 0,1 a 70% en peso de la corriente de alimentación líquida mezclada de baja presión que soporta etileno.
3. El procedimiento según las reivindicaciones 1-2, en el que la presión de la corriente de alimentación líquida mezclada de baja presión que soporta etileno es mayor que o igual a su presión en el punto de burbuja.
- 25 4. El procedimiento según las reivindicaciones 1-3, en el que la corriente de disolvente/diluyente inerte, opcional, de baja presión se elige de hidrocarburos alifáticos saturados C₄ a C₂₀, hidrocarburos aromáticos y combinaciones de los mismos.
5. El procedimiento según las reivindicaciones 1-4, que incluye además proporcionar una corriente de reciclado de baja presión, medir la corriente de reciclado de baja presión; aumentar la presión de la corriente de reciclado de baja presión medida a la presión del sistema de polimerización con una o más bombas de alta presión y alimentar la corriente de reciclado medida de alta presión a uno o más reactores configurados en paralelo, en serie o una combinación de los mismos.
- 30 6. El procedimiento según las reivindicaciones 1-5, en el que una o más corrientes de monómero C₃ a C₂₀ de baja presión se eligen de: propileno, butenos, buteno-1, buteno-2, isobutileno, penteno-1, hexeno-1, hepteno-1, octeno-1, deceno-1, estireno, o-metilestireno, p-metilestireno, 1,3-butadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, divinilbenceno, dicitlopentadieno, norborneno, norbornadieno, vinilnorborneno, etilidenonorborneno y combinaciones de los mismos.
- 35 7. El procedimiento según las reivindicaciones 1-6, que incluye además alimentar una o más corrientes del sistema catalítico a uno o más reactores configurados en paralelo, en serie o una combinación de los mismos, en el que una o más corrientes del sistema catalítico comprenden uno o más catalizadores elegidos de catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores de metalloceno, catalizadores de ligando heteroarílico centrados de metal no de metalloceno y catalizadores de metal de transición últimos.
- 40 8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que una o más corrientes del sistema catalítico comprenden además uno o más activadores elegidos de: activadores de aluminóxano, activadores alquílicos de aluminio, activadores ionizantes, activadores no ionizantes, activadores de borato no de coordinación y combinaciones de los mismos.
- 45 9. El procedimiento según las reivindicaciones 1-8, en el que la corriente de etileno de baja presión, una o más corrientes de monómeros C₃ a C₂₀ de baja presión y la corriente de disolvente/diluyente inerte de baja presión opcional están a presiones que oscilan de 2 atm a 400 atm.
- 50 10. El procedimiento según las reivindicaciones 1-9, en el que uno o más reactores configurados en paralelo, en serie o una combinación de los mismos funciona a una presión que oscila de 100 atm a 2.000 atm.
11. Un procedimiento para alimentar etileno a un sistema de polimerización que funciona en una fase líquida o fase supercrítica que comprende:

- proporcionar una corriente de etileno de baja presión, una o más corrientes de monómero C₃ a C₂₀ de baja presión, una corriente de recirculación de baja presión, una corriente de disolvente/diluyente inerte, de baja presión, opcional, y uno o más reactores configurados en paralelo, en serie o una combinación de los mismos;
- 5 medir la corriente de etileno de baja presión, una o más corrientes de monómero C₃ a C₂₀ de baja presión, la corriente de recirculación de baja presión y la corriente de disolvente/diluyente inerte de baja presión, opcional;
- mezclar la corriente de etileno de baja presión medida, una o más corrientes de monómero C₃ a C₂₀ de baja presión medidas, la corriente de reciclado de baja presión medida y la corriente de disolvente/diluyente inerte, opcional, medida, para formar una corriente de alimentación líquida, mezclada, de baja presión que soporta etileno;
- 10 presurizar la corriente de alimentación líquida, mezclada, de baja presión que soporta etileno a la presión del sistema de polimerización con una o más bombas de alta presión para formar una corriente de alimentación del reactor, mezclada, de alta presión, que soporta etileno y
- alimentar la corriente de alimentación del reactor mezclada, de alta presión, que soporta etileno a uno o más reactores configurados en paralelo, en serie o una combinación de los mismos.
- 15 12. El procedimiento según la reivindicación 11, en el que la corriente de alimentación de monómero de etileno de baja presión medida comprende de 0,1 a 70% en peso de la corriente de alimentación líquida mezclada de baja presión que soporta etileno.
13. El procedimiento según las reivindicaciones 11-12, en el que la corriente de alimentación líquida mezclada de baja presión que soporta etileno es mayor que o igual a su presión en el punto de burbuja.
- 20 14. El procedimiento según las reivindicaciones 11-13, en el que la corriente de disolvente/diluyente inerte, opcional, de baja presión se elige de: hidrocarburos alifáticos saturados C₄ a C₂₀, hidrocarburos aromáticos y combinaciones de los mismos.
- 25 15. El procedimiento según las reivindicaciones 11-14, en el que una o más corrientes de monómeros C₃ a C₂₀ de baja presión se eligen de: propileno, butenos, buteno-1, buteno-2, isobutileno, penteno-1, hexeno-1, hepteno-1, octeno-1, deceno-1, estireno, o-metilestireno, p-metilestireno, 1,3-butadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, divinilbenceno, dicitlopentadieno, norborneno, norbornadieno, vinilnorborneno, etilidenonorborneno y combinaciones de los mismos.
- 30 16. El procedimiento según las reivindicaciones 11-15, que incluye además alimentar una o más corrientes del sistema catalítico a uno o más reactores configurados en paralelo, en serie o una combinación de los mismos, en el que una o más corrientes del sistema catalítico comprenden uno o más catalizadores elegidos de catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores de metaloceno, catalizadores de ligando heteroarílico centrados de metal no de metaloceno y catalizadores de metal de transición últimos.
- 35 17. El procedimiento según las reivindicaciones 16, en el que una o más corrientes del sistema catalítico comprenden además uno o más activadores elegidos de: activadores de aluminóxano, activadores alquílicos de aluminio, activadores ionizantes, activadores no ionizantes, activadores de borato no de coordinación y combinaciones de los mismos.
18. El procedimiento según las reivindicaciones 11-17, en el que la corriente de etileno de baja presión, una o más corrientes de monómeros C₃ a C₂₀ de baja presión, la corriente de recirculación de baja presión y la corriente de disolvente/diluyente inerte de baja presión, opcional, están a presiones que oscilan de 2 atm a 400 atm.
- 40 19. El procedimiento según las reivindicaciones 11-18, en el que uno o más reactores configurados en paralelo, en serie o una combinación de los mismos funciona a una presión que oscila de 100 atm a 2.000 atm.

FIG. 1

(TÉCNICA ANTERIOR)

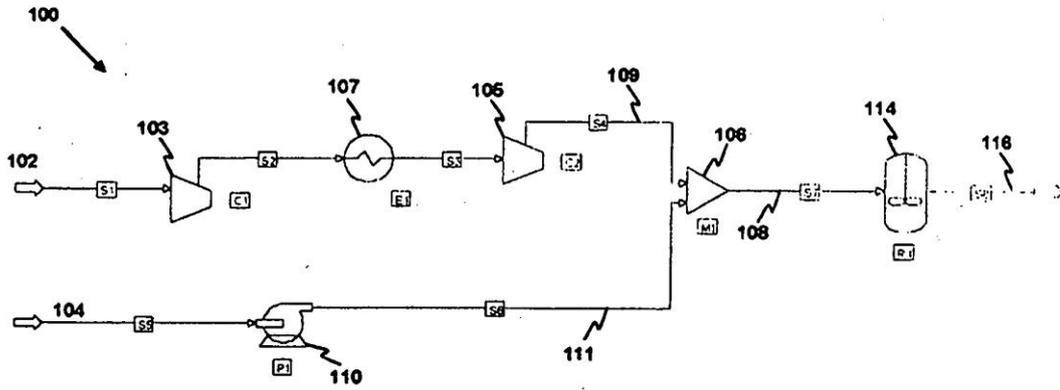


FIG. 2

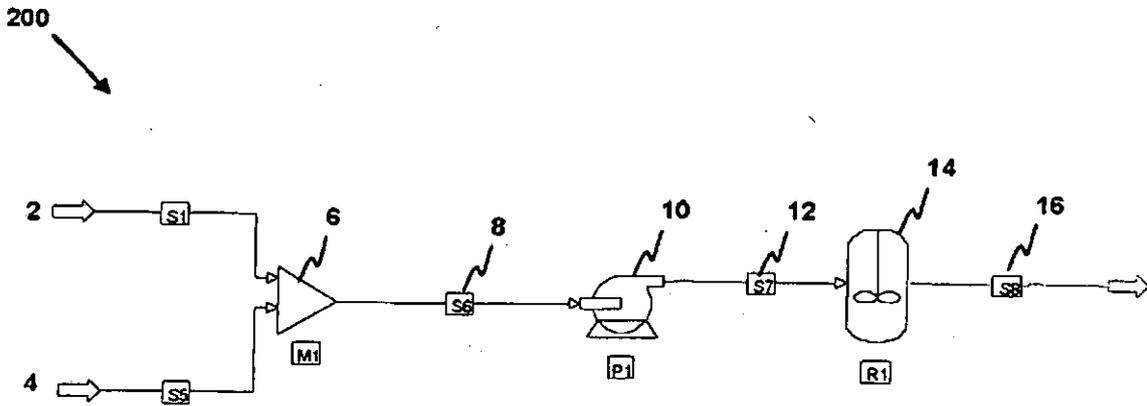


FIG. 3

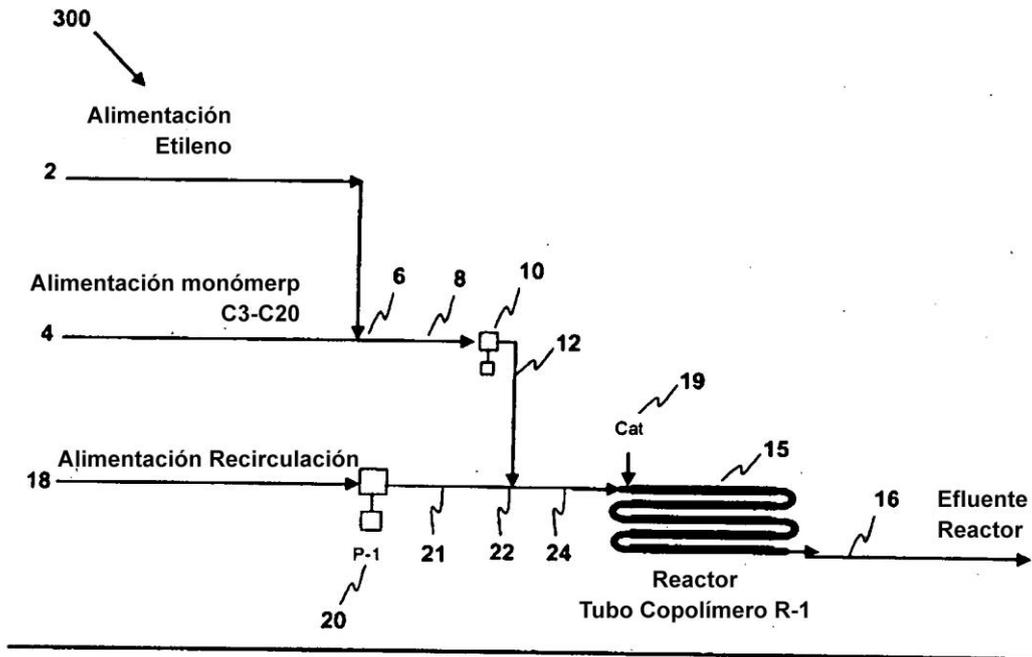


FIG. 4

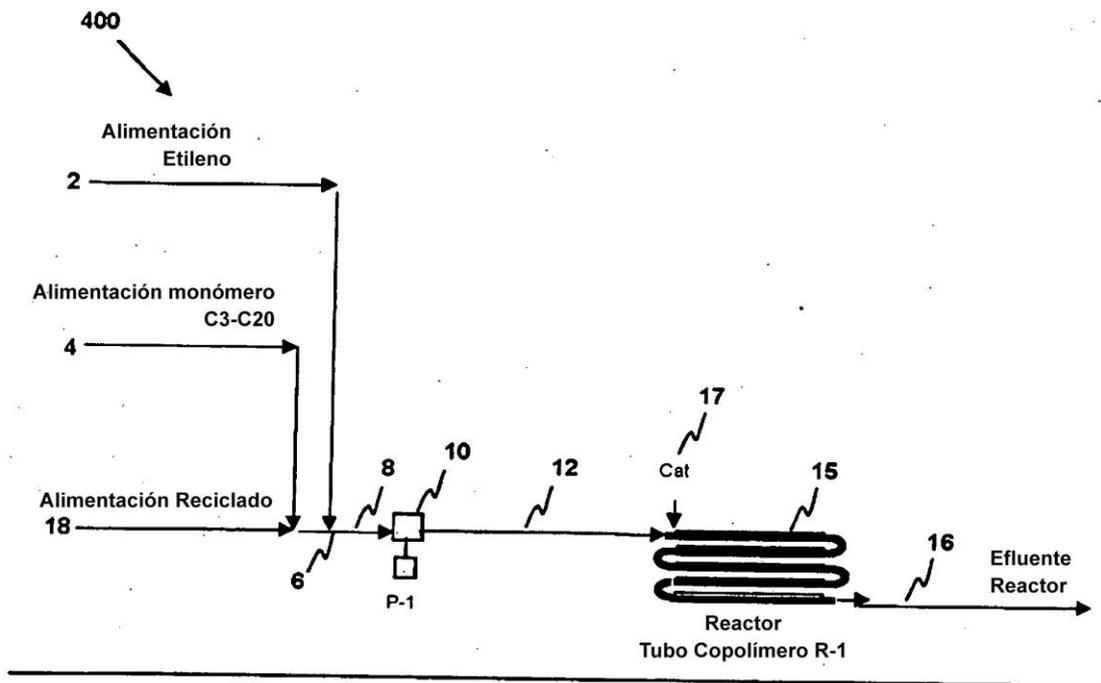


FIG. 5

