(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 719 694**

(51) Int. Cl.:

B01J 19/18	(2006.01)
B01J 19/24	(2006.01)
B01J 8/20	(2006.01)
C08F 210/16	(2006.01)
C08F 2/01	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2005** **E 10150092 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019** **EP 2168676**

(54) Título: **Reactor de bucle para un procedimiento de polimerización en fase de suspensión**

(30) Prioridad:

26.11.2004 GB 0426058

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.07.2019

(73) Titular/es:

INEOS MANUFACTURING BELGIUM NV (100.0%)
Scheldelaan 482
2040 Antwerpen, BE

(72) Inventor/es:

LEE, STEPHEN;
MARISSAL, DANIEL y
WALWORTH, BRENT

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 719 694 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

Reactor de bucle para un procedimiento de polimerización en fase de suspensión

La presente invención trata de la polimerización de olefinas en reactores de bucle en fase de suspensión.

Es bien conocida la polimerización de olefinas en fase de suspensión en la que un monómero olefínico y, opcionalmente, un comonómero olefínico se polimerizan en presencia de un catalizador en un diluyente en el que el producto polímero sólido se suspende y se transporta.

La presente invención se refiere específicamente a la polimerización en un reactor de bucle en el que la suspensión se hace circular en el reactor típicamente por medio de una bomba o un agitador. Los reactores de bucle completos para líquidos son particularmente bien conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. n.º 3.152.872, 3.242.150 y 4.613.484.

La polimerización se lleva a cabo típicamente a temperaturas en el intervalo de 50-125 °C y a presiones en el intervalo de 100-10.000 KPa (1-100 bar). El catalizador usado puede ser cualquier catalizador usado típicamente para la polimerización de olefinas, tales como catalizadores de óxido de cromo, de Ziegler-Natta o de tipo metaloceno. La suspensión obtenida como producto que comprende polímero y diluyente y, en la mayoría de los casos, catalizador, comonómero y monómero olefínico puede descargarse intermitentemente o continuamente, opcionalmente, usando dispositivos de concentración, tales como hidrociclones o ramales de sedimentación para minimizar la cantidad de fluidos extraída con el polímero.

El reactor de bucle es de una construcción tubular continua que comprende al menos dos, por ejemplo, cuatro, secciones verticales y al menos dos, por ejemplo, cuatro, secciones horizontales. El calor de polimerización se retira típicamente usando intercambio indirecto con un medio de enfriamiento, preferiblemente agua, en camisas que rodean al menos parte del reactor de bucle tubular. El volumen del reactor de bucle puede variar, pero está típicamente en el intervalo de 20 a 120 m^3; los reactores de bucle de la presente invención son de este tipo genérico.

Las capacidades máximas de las plantas a escala comercial se han incrementado constantemente a lo largo de los años. La creciente experiencia operativa a lo largo de las últimas décadas ha conducido a la operación de concentraciones de suspensión y monómero cada vez más altas en los bucles de reacción. El incremento en las concentraciones de suspensión se ha alcanzado típicamente con velocidades de circulación incrementadas alcanzadas, por ejemplo, mediante una carga hidrostática superior de la bomba de circulación del reactor o múltiples bombas de circulación, tal como se ilustra en los documentos EP 432555 y EP 891990. El incremento en la carga de sólidos resulta deseable para incrementar el tiempo de permanencia en el reactor para un volumen fijo del reactor y también para reducir los requisitos de tratamiento y reciclado del diluyente aguas abajo. Sin embargo, el requisito de velocidad y carga hidrostática incrementado del bucle ha conducido a incrementar los tamaños y la complejidad del diseño de la bomba y los consumos de energía a medida que se incrementan las concentraciones de la suspensión. Esto tiene implicaciones de coste tanto de capital como de operación.

Históricamente, la velocidad de circulación en el bucle de reacción se ha maximizado típicamente para asegurar el mantenimiento de una buena distribución térmica, de composición y de partículas a través de la sección transversal del reactor, particularmente la evitación de la sedimentación de sólidos, características de flujo estables o concentraciones de sólidos excesivas en la pared del tubo, en lugar de reducida para minimizar la caída de presión/la potencia en el bucle de polimerización.

La distribución en sección transversal inadecuada podría conducir a una formación de obstrucciones incrementada, una transferencia térmica reducida y una productividad y homogeneidad del polímero reducidas. La construcción y la puesta en servicio de nuevas plantas comerciales es muy costosa y, por lo tanto, los nuevos diseños buscan evitar o minimizar cambios en los parámetros operativos, que se observa que incrementan el riesgo para la operación satisfactoria de la nueva unidad.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un reactor de bucle de una construcción tubular continua que comprende al menos dos secciones horizontales y al menos dos secciones verticales en el que el reactor tiene un volumen de más de 80 con una relación de la longitud respecto al diámetro interno del reactor de menos de 500 y un diámetro interno de más de 600 milímetros.

El reactor de bucle se puede usar en un procedimiento que comprende polimerizar en el reactor de bucle un monómero olefínico, opcionalmente, junto con un comonómero olefínico en presencia de un catalizador de polimerización en un diluyente para producir una suspensión que comprende polímero olefínico en partículas sólidas y el diluyente, en el que el número de Froude se mantiene en o por debajo de 20.

Una ventaja de la presente invención es que se reduce el consumo de energía específico del reactor (es decir, la

energía consumida por unidad de peso de polímero producido) mientras se mantiene un tiempo de permanencia dado en el reactor y se evita una formación de obstrucciones inaceptable en el reactor. La invención resulta especialmente ventajosa cuando se desea diseñar y operar una planta con altas cargas de sólidos, cuando previamente se ha considerado necesario usar lo que se ha encontrado ahora que son velocidades de circulación del bucle excesivamente altas.

La presente invención se refiere a un aparato para la polimerización continua de olefinas, preferiblemente monoolefinas alfa, en una zona de reacción de bucle cerrado tubular alargado. La olefina o las olefinas se añaden continuamente a, y se ponen en contacto con, un catalizador en un diluyente de hidrocarburo. El monómero o los monómeros se polimerizan para formar una suspensión de polímero en partículas sólidas suspendido en el medio de polimerización o diluyente.

Típicamente, en el procedimiento de polimerización en suspensión de polietileno, la suspensión en el reactor comprenderá el polímero en partículas, el diluyente o los diluyentes de hidrocarburo, el (co)monómero o los (co)monómeros, el catalizador, terminadores de cadena, tales como hidrógeno y otros aditivos del reactor. En particular, la suspensión comprenderá el 20-75, preferiblemente el 30-70 por ciento en peso basado en el peso total de la suspensión de polímero en partículas y el 80-25, preferiblemente el 70-30 por ciento en peso basado en el peso total de la suspensión de medio de suspensión, en la que el medio de suspensión es la suma de todos los componentes fluidos del reactor, y comprenderá el diluyente, el monómero olefínico y cualesquiera aditivos; el diluyente puede ser un diluyente inerte o puede ser un diluyente reactivo, en particular un monómero olefínico líquido; cuando el diluyente principal es un diluyente inerte, el monómero olefínico comprenderá típicamente el 2-20, preferiblemente el 4-10 por ciento en peso del peso total de la suspensión.

La suspensión se bombea alrededor del sistema de reacción de bucle sin fin relativamente suave a velocidades de fluido suficientes para (i) mantener el polímero suspendido en la suspensión y (ii) para mantener gradientes en sección transversal aceptables de concentración y carga de sólidos.

Se ha encontrado ahora que pueden mantenerse distribuciones en sección transversal de concentración de la suspensión (tal como se demuestra mediante la formación de obstrucciones, las variaciones de flujo y/o la transferencia térmica) dentro de límites operativos aceptables mientras se mantiene el número de Froude en el bucle del reactor por debajo de 20, preferiblemente entre 2 y 15, lo más preferiblemente entre 3 y 10. Esto es contrario a lo que el experto en la técnica creería que era el caso a la luz de condiciones de procesamiento convencionales en las que el número de Froude está típicamente por encima de 20, por ejemplo, por encima de 30, típicamente en el intervalo de 30-40.

El número de Froude se mantendrá en o por debajo de 20, por ejemplo, en el intervalo de 20 a 1, preferiblemente en el intervalo de 15 a 2, más preferiblemente en el intervalo de 10 a 3. El número de Froude es un parámetro adimensional indicativo del equilibrio entre las tendencias a la suspensión y la sedimentación de partículas en una suspensión. Este proporciona una medida relativa del procedimiento de transferencia de impulsos a la pared del tubo desde las partículas, en comparación con el fluido. Los valores inferiores del número de Froude indican interacciones de partícula-pared (con respecto a fluido-pared) más fuertes. El número de Froude (Fr) se define como $v^2/(g(s-1)D)$ en el que v es la velocidad promedia de la suspensión, g es la constante gravitatoria, s es la densidad relativa del sólido en el diluyente y D es el diámetro interno del tubo. La densidad relativa del polímero sólido, que es la relación de la densidad del polímero respecto a la densidad del agua, se basa en la densidad en estado recocido del polímero desgasificado después de desvolatilizarse sustancialmente e inmediatamente antes de cualquier extrusión, tal como se mide usando el método de la ISO1183A.

La concentración de sólidos en la suspensión en el reactor estará típicamente por encima del 20 % en volumen, preferiblemente aproximadamente el 30 % en volumen, por ejemplo, el 20-40 % en volumen, preferiblemente el 25-35 % en volumen, en la que el % en volumen es [(volumen total de la suspensión - volumen del medio de suspensión)/(volumen total de la suspensión)]x100. La concentración de sólidos medida como porcentaje en peso, que es equivalente a la medida como porcentaje en volumen, variará de acuerdo con el polímero producido, pero más particularmente de acuerdo con el diluyente usado. Cuando el polímero producido es polietileno y el diluyente es un alcano, por ejemplo, isobutano, se prefiere que la concentración de sólidos esté por encima del 40 % en peso, por ejemplo, en el intervalo del 40-60, preferiblemente el 45 %-55 % en peso basado en el peso total de la suspensión.

La operación del procedimiento puede llevarse a cabo en reactores de mayor diámetro que el de los usados convencionalmente en la polimerización en suspensión sin ningún problema significativo, particularmente derivados de la formación de obstrucciones en las paredes del reactor. Se usan reactores que tienen diámetros internos de por encima de 600 milímetros, por ejemplo, entre 600 y 750 milímetros, cuando, históricamente, habría habido un problema incrementado. Por lo tanto, una ventaja adicional es que pueden conseguirse altas concentraciones de suspensión a velocidades de circulación relativamente bajas y/o diámetros de bucle de reactor relativamente altos.

Se ha encontrado que los reactores pueden diseñarse y operarse con una caída de presión específica tanto por

unidad de longitud del reactor como por masa de polímero y una caída de presión total para el bucle menores que las enseñadas como requeridas, particularmente con altas cargas de sólidos y/o grandes diámetros de reactor. La presente invención permite caídas de presión totales de bucle de menos de 130 KPa (1,3 bar), particularmente menor de 100 KPa (1 bar), incluso para velocidades de producción de polímero de más de 25, incluso más de 45 toneladas por hora. Resulta posible emplear una o más de una bomba en el bucle, preferiblemente en una o más secciones horizontales; estas pueden situarse en la misma sección horizontal o en secciones diferentes. La bomba o las bombas pueden ser del mismo diámetro o de diámetro mayor o menor, preferiblemente del mismo diámetro que el diámetro interno de la sección del reactor en la que están situadas la bomba o las bombas. Resulta preferible emplear una sola bomba y es una característica de la presente invención que los requisitos para el número y la potencia de la bomba o las bombas sean menos onerosos que para los procedimientos convencionales.

El tamaño del reactor está preferiblemente en el intervalo de 100-125 m^3.

El descubrimiento de una ventana operativa con bajos números de Froude permite definir bases de diseño aceptables para diámetros de reactor mayores. Esto permite construir volúmenes de reactor de más de 80 m^3, con una relación de longitud respecto a diámetro interno del reactor de menos de 500, preferiblemente menos de 400, más preferiblemente menos de 250. La reducción en la relación de la longitud respecto al diámetro interno del reactor minimiza los gradientes de composición alrededor del bucle de reacción y permite alcanzar velocidades de producción de más de 25 toneladas (por reactor) por hora con un solo punto de introducción para cada reactivo a lo largo del bucle de reacción. Como alternativa, resulta posible tener múltiples entradas en el reactor de bucle para los reactivos (por ejemplo, olefinas), el catalizador u otros aditivos.

La presión empleada en el bucle será suficiente para mantener el sistema de reacción “lleno de líquido”, es decir, sustancialmente no hay fase gaseosa. Las presiones típicas usadas están entre 100-10.000 KPa (1-100 bar), preferiblemente entre 3.000 y 5.000 KPa (30 y 50 bar). En la polimerización de etileno, la presión parcial de etileno estará típicamente en el intervalo de 0,1 a 5 MPa, preferiblemente de 0,2 a 2 MPa, más particularmente de 0,4 a 1,5 MPa. Las temperaturas seleccionadas son tales que sustancialmente todo el polímero producido está esencialmente (i) en una forma en partículas sólidas no adherente y no aglomerante e (ii) insoluble en el diluyente. La temperatura de polimerización depende del diluyente de hidrocarburo elegido y del polímero que se produce. En la polimerización de etileno, la temperatura está generalmente por debajo de 130 °C, típicamente entre 50 y 125 °C, preferiblemente entre 75 y 115 °C. Por ejemplo, en la polimerización de etileno en diluyente de isobutano, la presión empleada en el bucle está preferiblemente en el intervalo de 3.000-5.000 KPa (30-50 bar), la presión parcial de etileno está preferiblemente en el intervalo de 0,2-2 MPa y la temperatura de polimerización está en el intervalo de 75-115 °C. El rendimiento espacio-tiempo, que es la velocidad de producción de polímero por unidad de volumen de reactor de bucle para el procedimiento, está en el intervalo de 0,1-0,4, preferiblemente 0,2-0,35 ton/hora/m^3.

El procedimiento se aplica a la preparación de composiciones que contienen polímeros olefínicos (preferiblemente etileno) que pueden comprender uno o un número de homopolímeros olefínicos y/o uno o un número de copolímeros. Resulta particularmente adecuado para la fabricación de polímeros de etileno y polímeros de propileno. Los copolímeros de etileno comprenden típicamente una alfa-olefina en una cantidad variable que puede alcanzar el 12 % en peso, preferiblemente del 0,5 al 6 % en peso, por ejemplo, aproximadamente el 1 % en peso.

Los monómeros alfa-monoolefínicos empleados, generalmente, en tales reacciones son una o más 1-olefinas que tienen hasta 8 átomos de carbono por molécula y no tienen ramificación más cerca del doble enlace que la posición 4. Los ejemplos típicos incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno, y mezclas, tales como etileno y 1-buteno o etileno y 1-hexeno. El 1-buteno, el 1-penteno y el 1-hexeno son comonómeros particularmente preferidos para la copolimerización de etileno.

Los diluyentes típicos empleados en tales reacciones incluyen hidrocarburos que tienen de 2 a 12, preferiblemente de 3 a 8, átomos de carbono por molécula, por ejemplo, alcanos lineales, tales como propano, n-butano, n-hexano y n-heptano, o alcanos ramificados, tales como isobutano, isopentano, tolueno, isooctano y 2,2-dimetilpropano, o cicloalcanos, tales como ciclopentano y ciclohexano o sus mezclas. En el caso de la polimerización de etileno, el diluyente es, generalmente, inerte con respecto al catalizador, el cocatalizador y el polímero producido (tales como hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos líquidos), a una temperatura tal que al menos el 50 % (preferiblemente al menos el 70 %) del polímero formado sea insoluble en el mismo. El isobutano se prefiere particularmente como el diluyente para la polimerización de etileno.

Las condiciones operativas pueden, además, ser tales que los monómeros (por ejemplo, etileno, propileno) actúen como el diluyente, como es el caso en los denominados procedimientos de polimerización en masa. Se ha encontrado que los límites de concentración de la suspensión en porcentaje en volumen pueden aplicarse independientemente del peso molecular del diluyente y de si el diluyente es inerte o reactivo, líquido o supercrítico. El monómero de propileno se prefiere particularmente como el diluyente para la polimerización de propileno.

Los métodos para la regulación del peso molecular son conocidos en la técnica. Cuando se usan catalizadores de tipo Ziegler-Natta, metaloceno y metal de transición tardío tridentado, se usa preferiblemente hidrógeno, dando como

resultado una presión de hidrógeno superior un peso molecular promedio inferior. Cuando se usan catalizadores de tipo cromo, la temperatura de polimerización se usa preferiblemente para regular el peso molecular.

En plantas comerciales, el polímero en partículas se separa del diluyente de un modo tal que el diluyente no se exponga a la contaminación a fin de permitir el reciclado del diluyente en la zona de polimerización con purificación mínima, si la hay. La separación del polímero en partículas producido mediante el procedimiento del diluyente puede ser típicamente mediante cualquier método conocido en la técnica, por ejemplo, puede implicar bien (i) el uso de ramales de sedimentación verticales discontinuos tales que el flujo de suspensión a través de la abertura de los mismos proporcione una zona en la que las partículas de polímero puedan sedimentarse hasta cierto punto desde el diluyente o bien (ii) la extracción continua de producto a través de uno solo o múltiples puertos de extracción, cuya localización puede estar en cualquier parte del reactor de bucle, pero preferiblemente es adyacente al extremo aguas abajo de una sección horizontal del bucle. Cualesquiera puertos de extracción continua tendrán típicamente un diámetro interno en el intervalo de 2-25, preferiblemente 4-15, especialmente 5-10 cm. La presente invención permite que los reactores de polimerización a gran escala se operen con bajos requisitos de recuperación de diluyente. La operación de reactores de gran diámetro con altas concentraciones de sólidos en la suspensión minimiza la cantidad del diluyente principal extraída del bucle de polimerización. El uso de dispositivos de concentración sobre la suspensión de polímero extraída, preferiblemente hidrociclones (solos o, en el caso de múltiples hidrociclones, en paralelo o serie), mejora adicionalmente la recuperación de diluyente de un modo eficaz energéticamente ya que se evita una reducción significativa de la presión y la vaporización del diluyente recuperado.

Se ha encontrado que tanto la concentración de la suspensión como el número de Froude en el bucle del reactor pueden optimizarse controlando el tamaño de partícula promedio y/o la distribución de tamaños de partícula del polvo dentro del bucle del reactor. El principal determinante del tamaño de partícula promedio del polvo es el tiempo de permanencia en el reactor. La distribución de tamaños de partícula del catalizador puede verse afectada por muchos factores, incluyendo la distribución de tamaños de partícula del catalizador alimentado al reactor, la actividad inicial y promedia del catalizador, la robustez del soporte de catalizador y la susceptibilidad del polvo de fragmentarse en condiciones de reacción. Pueden usarse dispositivos de separación de sólidos (tales como hidrociclones) sobre la suspensión extraída del bucle del reactor para ayudar adicionalmente al control del tamaño de partícula promedio y la distribución de tamaños de partícula del polvo en el reactor. La localización del punto de extracción del dispositivo de concentración y el diseño y las condiciones operativas del sistema del dispositivo de concentración, preferiblemente el al menos un bucle de reciclado con hidrociclón, también permiten controlar el tamaño de partícula y la distribución de tamaños de partícula dentro del reactor. El tamaño de partícula promedio está preferiblemente entre 100 y 1.500 micrómetros, lo más preferiblemente entre 250 y 1.000 micrómetros.

La suspensión de polímero extraída, y preferiblemente concentrada, se despresuriza, y, opcionalmente, se calienta, antes de su introducción en un recipiente de vaporización instantánea primario. Preferiblemente, la corriente se calienta después de la despresurización.

El diluyente y cualesquiera vapores de monómero recuperados en el recipiente de vaporización instantánea primario típicamente se condensan, preferiblemente sin recompresión, y se vuelven a usar en el procedimiento de polimerización. Preferiblemente, la presión del recipiente de vaporización instantánea primario se controla para permitir la condensación con un medio de enfriamiento fácilmente disponible (por ejemplo, agua de enfriamiento) esencialmente de todo el vapor de vaporización instantánea antes de cualquier recompresión, típicamente, tal presión en dicho recipiente de vaporización instantánea primario será de 400-2.500 (4-25), por ejemplo 1.000-2.000 (10-20), preferiblemente 1.500-1.700 KPa (15-17 bar). Los sólidos recuperados del recipiente de vaporización instantánea primario se hacen pasar preferiblemente a un recipiente de vaporización instantánea secundario para retirar las materias volátiles residuales. Como alternativa, la suspensión puede hacerse pasar a un recipiente de vaporización instantánea de menor presión que el recipiente primario mencionado anteriormente tal que sea necesaria la recompresión para condensar el diluyente recuperado. Se prefiere el uso de un recipiente de vaporización instantánea de alta presión.

El procedimiento puede usarse para producir resinas que presenten una densidad relativa en el intervalo de 0,890 a 0,930 (densidad baja), de 0,930 a 0,940 (densidad media) o 0,940 a 0,970 (densidad alta).

El procedimiento es relevante para todos los sistemas catalíticos de polimerización de olefinas, particularmente los elegidos entre catalizadores de tipo Ziegler, en particular, los derivados de titanio, circonio o vanadio, y entre catalizadores de óxido de cromo con soporte orgánico o sílice térmicamente activada y entre catalizadores de tipo metaloceno, siendo el metaloceno un derivado ciclopentadienílico de un metal de transición, en particular, de titanio o circonio.

Los ejemplos no limitativos de catalizadores de tipo Ziegler son los compuestos que comprenden un metal de transición elegido entre los grupos IIIB, IVB, VB o VIB de la tabla periódica, magnesio y un halógeno obtenidos mezclando un compuesto de magnesio con un compuesto del metal de transición y un compuesto halogenado. El halógeno puede formar, opcionalmente, una parte integrante del compuesto de magnesio o del compuesto de metal de transición.

Los catalizadores de tipo metaloceno pueden ser metalocenos activados bien mediante un alumoxano o bien mediante un agente ionizante, tal como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente EP-500.944-A1 (Mitsui Toatsu Chemicals). Los catalizadores de tipo Ziegler son los más preferidos. Entre estos, los ejemplos particulares incluyen al menos un metal de transición elegido entre los grupos IIIB, IVB, VB y VIB, magnesio y al menos un halógeno. Se obtienen buenos resultados con aquellos que comprenden:

del 10 al 30 % en peso de metal de transición, preferiblemente del 15 al 20 % en peso,
del 20 al 60 % en peso de halógeno, prefiriéndose los valores del 30 al 50 % en peso,
del 0,5 al 20 % en peso de magnesio, normalmente del 1 al 10 % en peso,
del 0,1 al 10 % en peso de aluminio, generalmente del 0,5 al 5 % en peso,
el equilibrio consiste generalmente en elementos que surgen de los productos usados para su fabricación, tales como carbono, hidrógeno y oxígeno. Preferiblemente, el metal de transición y el halógeno son titanio y cloro.

Las polimerizaciones, particularmente las catalizadas con Ziegler, se llevan a cabo típicamente en presencia de un cocatalizador. Resulta posible usar cualquier cocatalizador conocido en la técnica, especialmente los compuestos que comprenden al menos un enlace químico de aluminio-carbono, tales como los compuestos de organoaluminio opcionalmente halogenados, que pueden comprender oxígeno o un elemento del grupo I de la tabla periódica, y aluminoxanos. Los ejemplos particulares serían los compuestos de organoaluminio, de trialquilaluminios, tales como trietilaluminio, trialquenilaluminios, tales como triisopropenilaluminio, mono- y di-alcóxidos de aluminio, tales como etóxido de dietilaluminio, alquilaluminios mono- y di-halogenados, tales como cloruro de dietilaluminio, mono- y di-hidruros de alquilaluminio, tales como hidruro de dibutilaluminio, y compuestos de organoaluminio que comprenden litio, tales como $LiAl(C_2H_5)_4$. Los compuestos de organoaluminio, especialmente aquellos que no están halogenados, son muy adecuados. El trietilaluminio y el triisobutilaluminio resultan especialmente ventajosos.

Se prefiere que el catalizador basado en cromo comprenda un catalizador de óxido de cromo con soporte que tiene un soporte que contiene titanio, por ejemplo, un soporte de sílice y titania compuesto. Un catalizador basado en cromo particularmente preferido puede comprender del 0,5 al 5 % en peso de cromo, preferiblemente alrededor del 1 % en peso de cromo, tal como el 0,9 % en peso de cromo basado en el peso del catalizador que contiene cromo. El soporte comprende al menos el 2 % en peso de titanio, preferiblemente alrededor del 2 al 3 % en peso de titanio, más preferiblemente alrededor del 2,3 % en peso de titanio basado en el peso del catalizador que contiene cromo. El catalizador basado en cromo puede tener un área de superficie específica de 200 a 700 m^2/g, preferiblemente de 400 a 550 m^2/g y una porosidad volumétrica de más de 2 cc/g, preferiblemente de 2 a 3 cc/g.

Los catalizadores de cromo con soporte de sílice se someten típicamente a una etapa de activación inicial en aire a una temperatura de activación elevada. La temperatura de activación varía preferiblemente de 500 a 850 °C, más preferiblemente de 600 a 750 °C.

El bucle de reactor puede usarse para preparar polímeros monomodales o multimodales, por ejemplo, bimodales. Los polímeros multimodales pueden prepararse en un solo reactor o en múltiples reactores. El sistema del reactor puede comprender uno o más reactores de bucle conectados en serie o en paralelo. El bucle de reactor también puede estar precedido o seguido por un reactor de polimerización, que no es un reactor de bucle.

En el caso de reactores en serie, un primer reactor de la serie se provee de catalizador y el cocatalizador, además del diluyente y el monómero, y cada reactor posterior se provee de, al menos, monómero, en particular, etileno, y de la suspensión que surge de un reactor precedente de la serie, comprendiendo esta mezcla el catalizador, el cocatalizador y una mezcla de los polímeros producidos en un reactor precedente de la serie. Opcionalmente, resulta posible proveer a un segundo reactor y/o, si es adecuado, al menos uno de los reactores siguientes, de catalizador y/o cocatalizador reciente. Sin embargo, resulta preferible introducir el catalizador y el cocatalizador exclusivamente en un primer reactor.

En caso de que la planta comprenda más de dos reactores en serie, el polímero de mayor índice de fundición y el polímero de menor índice de fundición pueden producirse en dos reactores adyacentes o no adyacentes de la serie. El hidrógeno se mantiene a (i) una concentración baja (o cero) en el reactor o los reactores que fabrican los componentes de alto peso molecular, por ejemplo, a porcentajes de hidrógeno que incluyen entre el 0-0,1 % en volumen, y a (ii) una concentración muy alta en el reactor o los reactores que fabrican los componentes de bajo peso molecular, por ejemplo, a porcentajes de hidrógeno entre el 0,5-2,4 % en volumen. Igualmente, los reactores pueden operarse para producir esencialmente el mismo índice de fundición del polímero en reactores sucesivos.

Sin embargo, una sensibilidad particular a la operación con números de Froude (y gradientes en sección transversal de composición, térmicos o de partículas) reducidos se ha relacionado con la producción de resinas de polímero en las que se ha sabido que el polímero de resinas, ya sea de alto o de bajo peso molecular, conduce a problemas de formación de obstrucciones incrementados, particularmente cuando se producen polímeros de pesos moleculares menores de 50 kDaltons o mayores de 150 kDaltons. Se ha confirmado, particularmente, que estos problemas se acentúan con bajas concentraciones de sólidos del polímero en el bucle de reacción. Sin embargo, cuando se producen polímeros de pesos moleculares menores de 50 kDaltons o mayores de 200 kDa (o un índice de fundición

por debajo de 0,1 y por encima de 50) en reactores de diámetro grande, se ha descubierto, sorprendentemente, que la formación de obstrucciones se disminuye cuando las cargas de sólidos se incrementan hasta por encima del 20 % en volumen, particularmente por encima del 30 % en volumen.

REIVINDICACIONES

1. Un reactor de bucle de una construcción tubular continua que comprende al menos dos secciones horizontales y al menos dos secciones verticales, en el que el reactor tiene un volumen de más de 80 m^3 con una relación de la longitud respecto al diámetro interno del reactor de menos de 500 y un diámetro interno de más de 600 milímetros.

2. Un reactor de bucle de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el diámetro interno está en el intervalo de entre 600 y 750 milímetros.

3. Un reactor de bucle de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación de la longitud respecto al diámetro interno del reactor es de menos de 400.

4. Un reactor de bucle de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación de la longitud respecto al diámetro interno del reactor es de menos de 250.

5. Un reactor de bucle de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el reactor de bucle está equipado con uno solo o múltiples puertos de extracción.

6. Un reactor de bucle de acuerdo con la reivindicación 5, en el que cualquier puerto de extracción continua tiene un diámetro interno en el intervalo de 2-25 cm.

7. Un reactor de bucle de acuerdo con la reivindicación 6, en el que cualquier puerto de extracción continua tiene un diámetro interno en el intervalo de 5-10 cm.

8. Un sistema de reactor que comprende uno o más reactores de bucle de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4.

9. Un sistema de reactor de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el uno o más reactores de bucle está/n precedido/s o seguido/s por un reactor de polimerización que no es un reactor de bucle.