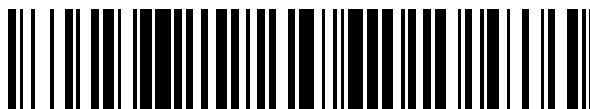


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 889**

51 Int. Cl.:

B01J 19/18 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

C08F 2/14 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2007** **E 09176728 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019** **EP 2156885**

54 Título: **Proceso de polimerización**

30 Prioridad:

26.05.2006 EP 06252746

26.05.2006 EP 06252748

26.05.2006 EP 06252747

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

19.11.2019

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 2 731 889 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

Proceso de polimerización

La presente invención se refiere a la polimerización de olefinas en reactores de bucle en fase de suspensión, en particular en sistemas de reactor múltiples.

- 5 La polimerización de olefinas en fase de suspensión es bien conocida; en ésta se polimerizan un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina en presencia de un catalizador en un diluyente en el cual se suspende y se transporta el producto de polímero sólido.

- 10 La invención se refiere específicamente a la polimerización en al menos un reactor de bucle de un sistema de reactor múltiple donde la suspensión se hace circular en el reactor normalmente por medio de una bomba o un agitador. Los reactores de bucle llenos de líquido son particularmente bien conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en las patentes estadounidenses números 3,152,872, 3,242,150 y 4,613,484.

- 15 La polimerización se lleva a cabo normalmente a temperaturas en el intervalo de 50-125°C y a presiones en el intervalo de 1-100 bares. El catalizador usado puede ser cualquier catalizador usado normalmente para polimerización de olefina, tal como óxido de cromo, catalizadores de Ziegler-Natta o de tipo metalloceno. La suspensión de producto que comprende el polímero y el diluyente, y en la mayoría de los casos el catalizador, el monómero de olefina y el comonómero pueden descargarse de manera intermitente o de manera continua, usando opcionalmente dispositivos concentradores tales como hidrociclones o extremidades de sedimentación para minimizar la cantidad de fluidos retirados con el polímero.

- 20 El al menos un reactor de bucle de un sistema de reactor múltiple 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 normalmente se retira usando intercambio indirecto con un medio refrigerante, preferiblemente agua, en camisas que rodean al menos parte del reactor de bucle tubular. El volumen del al menos un reactor de bucle de un sistema de reactor múltiple puede variar, pero normalmente se encuentra en el intervalo de 10 a 120 m³. Los reactores de bucle de la presente invención son de este tipo genérico.

- 25 Las capacidades máximas de planta de reactor de bucle a escala comercial se han incrementado paulatinamente con los años. Una experiencia de operación creciente durante las últimas décadas ha conducido a la operación de concentraciones cada vez más altas de suspensión y de monómero en los bucles de reacción. El incremento en las concentraciones de suspensión ha sido logrado normalmente con velocidades aumentadas de circulación que han sido alcanzadas, por ejemplo, mediante un cabezal de bomba de circulación de reactor más alta o múltiples bombas de circulación, tal como se ilustra en las publicaciones EP 432555 y EP 891990. El incremento en carga de sólidos es deseable para incrementar el tiempo de residencia del reactor para un volumen de reactor fijado y también para reducir el tratamiento del diluyente en dirección descendente y requisitos de reciclaje. El requisito de cabezal y velocidad incrementada del bucle ha conducido, no obstante, a incrementar los tamaños de diseño y la complejidad de la bomba, y los consumos de energía a medida que se incrementan las concentraciones de suspensión. Esto tiene implicaciones tanto en los costes de capital como en los de operación.

- 30 En la historia normalmente se ha mantenido una velocidad de circulación relativamente alta en el bucle de reacción para asegurar una buena distribución térmica, de composición y de partículas a través de la sección transversal del reactor, particularmente la evitación de sedimentación de sólidos, las características de flujo estables o las concentraciones excesivas de sólidos en la pared de los tubos, y no se ha reducido para minimizar caída de presión/potencia en el bucle de polimerización.

- 35 Una distribución inadecuada en la sección transversal podría conducir a ensuciamiento incrementado, una transferencia térmica reducida y una productividad y homogeneidad de polímero reducida. La construcción y la puesta en marcha de nuevas plantas comerciales son muy caras y, por lo tanto, los nuevos diseños buscan evitar o minimizar cambios en parámetros de operación que sean vistos como incremento del riesgo para una operación exitosa de la nueva unidad. La publicación WO2004/024781 divulga un procedimiento de polimerización que usa un reactor de bucle.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento según la reivindicación 1. Las formas preferidas de realización se indican en las reivindicaciones 2-12.

- 40 Una ventaja de la presente invención es que el consumo de energía específico (es decir, la energía consumida por unidad de peso del polímero producido) del reactor de bucle se reduce mientras se mantiene un determinado tiempo de residencia de reactor y se evita un ensuciamiento inaceptable. La invención es especialmente ventajosa cuando se desea diseñar y operar un reactor a altas cargas de sólidos cuando previamente se ha considerado necesario usar lo que ahora se ha encontrado son velocidades excesivamente altas de circulación en bucle.

- 55 La invención se refiere a un procedimiento para la polimerización continua de olefinas, preferiblemente alfa monoolefinas, en una zona de reacción en bucle cerrada tubular alargada. La olefina o las olefinas se agregan 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 forma de partículas sólidas, suspendidas en el medio de polimerización o el diluyente.

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

La suspensión es bombeada alrededor del sistema de reacción en bucle, con trayectorias sinfín, de manera relativamente suave, a velocidades de fluidos suficientes (i) para mantener el polímero suspendido en suspensión y (ii) para mantener una concentración aceptable en corte transversal y gradientes aceptables de carga de sólidos.

Ahora se ha encontrado que, para altas cargas de sólidos, las distribuciones de concentración de suspensión en sección transversal (tal como se evidencia por ensuciamiento, variaciones de flujo y/o transferencia de calor) pueden mantenerse dentro de límites de operación aceptables mientras se incrementa el diámetro interno del reactor tubular por encima de eso, lo cual convencionalmente se considera operacionalmente confiable para al menos uno de los reactores de un sistema de reactor múltiple. Esto es contrario a lo que el experto en la materia creería que es el caso a la luz de las condiciones de procedimiento convencionales en las que el diámetro interno del reactor no es mayor de 600 milímetros y típicamente es de unos 500 milímetros.

La concentración de sólidos en la suspensión en el al menos un reactor de bucle es preferiblemente de al menos 20 % en volumen, más preferiblemente de al menos 25% en volumen, y del modo más preferible de al menos 30% en volumen, donde % en volumen es $[(\text{volumen total de la suspensión} - \text{volumen del medio de suspensión}) / (\text{volumen total de la suspensión})] \times 100$. La concentración de sólidos medida como porcentaje en peso que es equivalente a la medida como porcentaje en volumen variará según el polímero producido, pero más particularmente según 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 se encuentre por encima de 30, en particular por encima de 40 % en peso, por ejemplo en el intervalo de 40-60 preferiblemente 45%-55 % en peso con base en el peso total de la suspensión.

Hemos encontrado que la operación de un procedimiento de polimerización en un sistema de reactor múltiple donde al menos uno de los reactores tiene un diámetro interno de más de 700 milímetros, es decir un reactor con diámetro más grande que el convencionalmente usado en polimerización en suspensión, puede llevarse a cabo sin ningún problema significativo, particularmente con respecto a ensuciamiento en las paredes del reactor.

Preferiblemente más de 50% de la longitud total del reactor de bucle tiene un diámetro interno de más de 750 mm, por ejemplo, de más de 850 mm, y preferiblemente entre 700 y 800 milímetros. Se prefiere que más de 50%, en particular más de 70%, por ejemplo, más de 85% de la longitud total del reactor tenga un diámetro interno de más de 700 milímetros, en particular más de 750 milímetros, por ejemplo, entre 700 y 800 milímetros.

Una ventaja particular de esta invención es que pueden usarse altas concentraciones a velocidades de circulación relativamente bajas y diámetros de bucle de reactor relativamente altos. Por consiguiente, el número de Froude en el reactor se mantiene preferiblemente a, o por debajo de, 30; por ejemplo, en el intervalo de 24 a 0.5, más preferiblemente 20 a 1, particularmente en el intervalo de 15 a 2, y los intervalos más preferidos son de 10 a 3 o de 9 a 2. El número de Froude un parámetro adimensional indicador del balance entre la suspensión y las tendencias de sedimentación de partículas en una suspensión. Proporciona una medida relativa del proceso de transferencia de momento a la pared del tubo de partículas en comparación con el fluido. Valores más bajos del número de Froude indican interacciones más fuertes de partícula-pared (en relación con fluido-pared). El número de Froude (Fr) se define como $v^2/(g(s-1)D)$, donde v es la velocidad promedio de la suspensión, g es la constante gravitacional, s es la gravedad específica del sólido en el diluyente y D es el diámetro interno del tubo. La gravedad específica del polímero sólido que es la proporción de la densidad del polímero a la densidad de agua se basa en la densidad recocida del polímero desgasificado después de desvolatilizarse sustancialmente e inmediatamente antes de cualquier extrusión, tal como se ha medido usando el procedimiento de ISO1183A.

Se ha encontrado que los reactores pueden diseñarse y operarse a una caída específica de presión, tanto por unidad de longitud de reactor, como por masa de polímero y la caída total de presión para el bucle menos de la enseñada como requerida, particularmente a cargas altas de sólidos y grandes diámetros de reactor. Esta invención permite caídas totales de presión en el bucle de menos de 1.3 bares, particularmente menos de 1 bar, incluso para tasas de producción de polímero por encima de 25, incluso por encima de 45 toneladas por hora. Es posible emplear una o más de una bomba en el bucle, preferiblemente sobre una o más secciones horizontales; éstas pueden localizarse sobre la misma sección horizontal o en diferentes secciones. La bomba o las bombas pueden ser del mismo diámetro o de diámetro más grande o más pequeño; preferible el mismo diámetro que el diámetro interno de la sección del

reactor donde se localiza la bomba o las bombas. Es preferible emplear una sola bomba. Es una característica de la presente invención que los requisitos de cantidad y potencia de la(s) bomba(s) sean menos onerosos que para los procedimientos convencionales.

5 El tamaño de reactor normalmente es de más de 10 m^3 , usualmente de más de 25 m^3 , en particular de más de 50 m^3 , por ejemplo, de $75\text{-}200 \text{ m}^3$, preferiblemente en el intervalo de $100\text{-}175 \text{ m}^3$.

10 El uso de reactores con diámetro interno más alto para al menos un reactor de bucle de un sistema de reactor múltiple, tal como se ha expuesto aquí antes, permite que los reactores, por ejemplo, que tienen volúmenes superiores a 80 m^3 , se construyan con una proporción de longitud de reactor a diámetro de menos de 500, preferiblemente menos de 400, más preferiblemente menos de 250. Una reducción en la proporción de longitud de reactor al diámetro minimiza gradientes composicionales alrededor del bucle de reacción y permite tasas de producción de más de 25 toneladas (por reactor) por hora que pueden lograrse con solamente un único punto de introducción para cada reactivo alrededor del bucle de reacción. Como alternativa, es posible tener entradas múltiples al reactor de bucle para reactivos (por ejemplo, olefinas), catalizadores u otros aditivos.

15 Cuando se diseña un sistema de reactor para operar diferentes tipos de catalizadores (por ejemplo, Ziegler-Natta, cromo y/o metaloceno) o un sistema catalizador donde la actividad o la proporción de producción requeridas varían de manera significativa entre reactores bajo regímenes de operación diferentes, normalmente se usan reactores de igual volumen para acomodar toda la gama de grados con máxima flexibilidad. La existencia de tales dimensiones de reactor impuestas externamente poner restricciones en la ventana de operación disponible para cada reactor y, por lo tanto, en la capacidad de balance de la actividad del reactor, la calidad de producto, el rendimiento y la refrigeración en cada reactor. Generalmente se prefiere que tales reactores tengan el mismo diámetro interno promedio; lo más preferido es que los reactores se construyan con las mismas dimensiones.

20 En otra forma de realización, se prefiere que el reactor de bucle tenga secciones horizontales y verticales y que las secciones verticales comprendan al menos 50%, preferiblemente al menos 60%, más preferiblemente al menos 70% de la longitud total del reactor.

25 También se prefiere que el alcance de densidad de las partículas de polvo de polímero (definida como el valor absoluto de la diferencia de densidad en g/cm^3 entre la densidad promedio de las partículas de polímero que salen del reactor con tamaño de partícula por encima de D90 y la densidad promedio del material con tamaño de partícula por debajo de D10) se encuentre por debajo de 0.005, preferiblemente por debajo de 0.003, más preferiblemente por debajo de 0.0026, de la manera más preferible por debajo de 0.0023.

30 Por consiguiente, otro aspecto de la invención proporciona un procedimiento para controlar un procedimiento de (co)polimerización en fase de suspensión en presencia de un catalizador de polimerización, caracterizado porque dicho procedimiento comprende mantener el alcance de la densidad de las partículas de polvo de polímero por debajo de 0.005, preferiblemente por debajo de 0.003, más preferiblemente por debajo de 0.0026, de la manera más preferible por debajo de 0.0023.

35 Los valores de D se miden mediante granulometría por tamizaje y se expresan en μm y pueden definirse tal como sigue:

D5: valor bajo el cual se recogen 5 % en peso de las partículas;

D10: valor bajo el cual se recogen 10 % en peso de las partículas;

D50: valor bajo el cual se recogen 50 % en peso de las partículas;

40 D90: valor bajo el cual se recogen 90 % en peso de las partículas.

D95: valor bajo el cual se recogen 95 % en peso de las partículas.

45 Una forma preferida de realización también mantiene una distribución de tamaño de partícula tal que $(D90\text{-}D10)/D50$ sea menos de 1.5, preferiblemente menos de 1.2. También se prefiere que D95 sea menos de $355 \mu\text{m}$ donde D95, D90, D50 y D10 se definen de modo que 95 % en peso, 90 % en peso, 50 % en peso o 10 % en peso de las partículas de polímero tengan un diámetro de menos de D95, D90, D50 y D10, respectivamente. El tamaño de partícula promedio D50 se encuentran preferiblemente entre 100 y 1500 micras, del modo más preferible entre 150 y 1000 micras.

Una forma particularmente preferida de realización tiene una distribución de tamaño de partícula tal que D95 sea menos de $335 \mu\text{m}$ y $(D90\text{-}D10)/D50$ sea menos de 1.2.

50 Según otra forma preferida de realización de la presente invención, se ha encontrado que el control reivindicado, es decir el mantenimiento del alcance de densidad por debajo de ciertos valores fue altamente crítico para los catalizadores de metaloceno.

Otro beneficio de la presente invención es mejorar la velocidad y la seguridad asociadas con las puestas en marcha y las transiciones de grado. Cuando cambian los grados, las composiciones de monómeros y las propiedades de

producto pueden estar cambiando continuamente; la cantidad de absorción de los monómeros en el polímero se modificarán adicionalmente cambiando las propiedades de producto (principalmente la densidad) y la composición del gas.

5 El control de la duración según la presente invención permite que se mejoren la velocidad de las puestas en marcha y las transiciones y se minimice la producción de material de amplia especificación.

Se ha encontrado particularmente que la operación estable de reactores de alta capacidad, particularmente reactores de bucle de diámetro grande, pueden optimizarse controlando estrictamente el alcance de densidad del polvo dentro o sacado del reactor.

10 Con muchos sistemas catalizadores, el alcance de densidad puede variar significativamente con el tamaño de partícula y/o la distribución de tamaño de partícula. Los determinantes principales del tamaño de partícula promedio del polvo son el tiempo de residencia en el reactor y el rendimiento del catalizador. La distribución de tamaño de partícula del polvo puede afectarse por muchos factores que incluyen el tipo y la distribución de tamaño de partícula del catalizador suministrado al reactor, la actividad inicial y promedio del catalizador, la robustez del soporte de catalizador y la susceptibilidad del polvo a fragmentarse en condiciones de reacción. Los dispositivos que separan sólidos (tales como hidrociclones) pueden usarse en la suspensión sacada del reactor para ayudar al control del tamaño de partícula promedio y la distribución de tamaño de partícula del polvo en el reactor. La localización del punto de extracción para el dispositivo de concentración y las condiciones de diseño y operación del sistema de dispositivo de concentración, preferiblemente el al menos un bucle de reciclaje de hidrociclón también permite que se controlen el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula dentro del reactor.

20 Una alternativa es seleccionar un catalizador específico encontrado para dar la distribución de tamaño deseado de partícula. La ventaja de los sistemas catalizadores que proporcionan la distribución de tamaño de partícula deseado es que puedan usarse alta productividad: generalmente, cuanto más alta sea la productividad (según se mide en g de polímero por g de catalizador), más grande serán las partículas individuales del polímero. Por lo tanto, la presente invención permite el uso de sistemas catalizadores que tienen productividad de al menos 5000 g de poliolefina/g de catalizador, y normalmente al menos 10000 g de poliolefina/g de catalizador, del modo más preferible por encima de 15000 g de poliolefina/g de catalizador.

30 Un prepolímero de distribución de tamaño de partícula controlado que usa cualquier catalizador como se ha descrito antes también puede introducirse al reactor de polimerización. La pre-polimerización puede llevarse a cabo por medio de cualquier procedimiento adecuado, por ejemplo, polimerización en un diluyente de hidrocarburo líquido o en fase gaseosa usando un procedimiento por lotes o un procedimiento semicontinuo o un procedimiento continuo. La conversión a prepolímero generalmente se lleva a cabo poniendo el catalizador en contacto con una o más alfa-olefinas en cantidades tales que el pre-polímero contenga entre 0.002 y 10 milimoles de metal de transición por gramo. El tamaño de partícula del prepolímero puede estar controlado por medio de tamizaje, separación de partículas finas o grandes mediante hidrociclón o elutriación u otras técnicas conocidas.

35 En estas y otras formas de realización de la presente invención que comprende un sistema de reactor múltiple donde uno de los reactores es un reactor de bucle, el reactor de bucle puede tener una o más características del reactor de bucle como se ha expuesto aquí previamente. El segundo o cualquier otro reactor subsiguiente del sistema reactor múltiple puede ser otro reactor de bucle o cualquier reactor para la polimerización de olefinas, por ejemplo, un reactor de lecho fluidizado. Sin embargo, es preferible que el segundo o cualquier reactor subsiguiente del sistema reactor múltiple sea otro reactor de bucle que pueda o puedan obtener una o más características de los reactores de bucle como se ha expuesto aquí anteriormente. Por ejemplo, el reactor de bucle de la invención puede tener un diámetro interno de al menos 50% de su longitud superior a 700 milímetros, mientras que el segundo o cualquier reactor de bucle subsiguiente puede tener un diámetro interno superior a 500 milímetros, por ejemplo, de más de 600 milímetros, preferiblemente de más de 700 milímetros.

45 El sistema de reactor múltiple puede usarse para hacer polímeros monomodales o multimodales, preferiblemente multimodales. El procedimiento de la invención comprende preferiblemente hacer un polímero de etileno multimodal, en particular un polímero de etileno bimodal en el cual se hace un polímero de bajo peso molecular (LMW) en un reactor y se hace un polímero de alto peso molecular (HMW) en otro reactor y los polímeros se hacen en cualquier orden y el segundo polímero se hace en la presencia del primero. Uno o ambos reactores pueden tener un diámetro interno de al menos 700 mm a lo largo de al menos el 50% de su longitud.

50 En una forma de realización, el procedimiento en el sistema de reactor múltiple comprende hacer un polímero de etileno multimodal que tiene una densidad superior a 940 kg/m³ y un índice de flujo fundido MI₅ de 0.05 a 50 g/10min, y dicho copolímero de etileno comprende de 30 a 70 % en peso, con base en el peso total del polímero de etileno, de una primera fracción de polietileno que tiene una densidad de al menos 950 kg/m³ y un índice de flujo fundido MI₂ de al menos 10 g/10 min, y

de 70 a 30 % en peso, con base en el peso total del polímero de etileno multimodal, de una segunda fracción de polietileno que comprende unidades de etileno y opcionalmente hasta 2% molar de al menos otra alfa-olefina que contiene de 3 a 12 átomos de carbono y un índice de flujo fundido MI₂ de menos de 10 g/10min.

Un polímero alternativo es un polímero de etileno multimodal que tiene una densidad entre 900 y 930 kg/m³ y un índice de flujo fundido MI₂ de 0.1 a 20 g/10min, y dicho copolímero de etileno comprende:

- 5 de 30 a 70 % en peso, con base en el peso total del polímero de etileno, de una primera fracción de polietileno que tiene una densidad de menos de 950 kg/m³ y un índice de flujo fundido MI₂ de al menos 10 g/10 min, y de 70 a 30 % en peso, con base en el peso total del polímero de etileno multimodal, de una segunda fracción de polietileno que comprende unidades de etileno, desde 0.1 a 20% molar de una alfa-olefina que contiene 3 a 12 átomos de carbono, y un índice de flujo fundido MI₂ de menos de 10 g/10min.

El reactor de bucle utilizado en la presente invención es el reactor en el cual se hace cualquiera de la primera o de la segunda fracción de polietileno mencionadas antes.

- 10 Aunque puede hacerse en más de dos reactores, lo más preferido es que el polímero sea un polímero bimodal hecho en dos reactores en serie. Un reactor o ambos reactores pueden tener un diámetro interno de al menos 700 mm a lo largo de al menos el 50% de su longitud. El primer polímero hecho en el primer reactor puede ser un polímero de peso molecular bajo (LMW) y el segundo polímero hecho en el segundo reactor puede ser un polímero de peso molecular alto (HMW). En una forma de realización, 30-70 % en peso y más preferiblemente 40-60 % en peso de un polímero de peso molecular bajo (LMW) se hace en el primer reactor, y 70-30 % en peso y más preferiblemente 60-40 % en peso de un polímero de peso molecular alto (HMW) se hace en el segundo reactor. El intervalo más preferido de proporciones de los polímeros HMW y LMW es 45-55 % en peso a 55-45 % en peso.

- 20 En una forma alternativa de realización, el polímero de HMW se hace en el primer reactor y el polímero de LMW en el segundo reactor, preferiblemente en las mismas proporciones que se han mencionado antes. Los siguientes requisitos aplican a esta forma de realización solamente. En este caso, el primer reactor (HMW) preferiblemente tiene un rendimiento de espacio-tiempo (definido como producción de polímero en kg/h por unidad de volumen de reactor) superior a 100 kg/m³/h, más preferiblemente superior a 150 kg/m³/h, y del modo más preferible superior a 250 kg/m³/h. También se prefieren este caso que la proporción de rendimiento espacio-tiempo en el primer reactor (HMW) al segundo reactor (LMW) sea superior a 1, más preferiblemente superior a 1.2, del modo más preferible superior a 1.5.
- 25 Esto puede lograrse diseñando el primer reactor (HMW) con un volumen que no es mayor a 90%, preferiblemente entre 30-70%, y más preferiblemente alrededor de 40-60%, del volumen del segundo reactor (LMW). En las circunstancias anteriores, la proporción de longitud a diámetro (L/D) del primer reactor es preferiblemente superior a 350, más preferiblemente entre 500 y 3000, del modo más preferible superior a 750. La proporción de L/D del primer reactor a L/D del segundo reactor es de modo alternativo o adicional preferiblemente superior a 1.5, del modo más preferible superior a 2.

- 30 En la forma de realización HMW-LMW en el caso cuando los reactores difieren en volumen en no más de 10%, se prefiere balancear las actividades entre los reactores y las capacidades de refrigeración respectivas manteniendo la temperatura del primer reactor entre 60°C y 80°C, preferiblemente no más de 75°C. También se prefiere que la proporción de concentración de sólidos en el primer reactor a aquella en el segundo reactor se mantenga inferior a 1.0, preferiblemente entre 0.6 y 0.8, puesto que esto también ayuda a mantener el balance de actividad entre los dos reactores dentro de del intervalo deseado. En general, la concentración de sólidos en el reactor final es de al menos 35 % en peso, del modo más preferible entre 45 % en peso y 60 % en peso y la concentración de sólidos en el reactor de HMW se encuentra entre 20 % en peso y 50 % en peso, más preferiblemente entre 25 % en peso y 35 % en peso.
- 35 En estas circunstancias se prefiere concentrar los sólidos transferidos desde el primer reactor al segundo reactor usando una zona de sedimentación y/o hidrociclón para concentrar la concentración de sólidos. Una corriente de diluyente libre de comonomeros se introduce de la manera más preferible corriente arriba del hidrociclón para minimizar el comonomero transferido al reactor corriente abajo, maximizando de esta manera la densidad potencial en el reactor de LMW. La concentración de sólidos se basa en el peso del polímero en el peso total de suspensión de polímero en forma de partículas.

- 40 Cuando se produce el polímero de HMW en un reactor corriente arriba del reactor de polímero de LMW, se prefiere que la proporción del diámetro interno promedio del reactor de HMW al diámetro interno promedio del reactor de LMW se encuentre entre 0.8 y 1.4, en general menos de 1, preferiblemente menos de 1.2, del modo más preferible de menos de 1.4. En esta configuración se prefiere que al menos 50% de la longitud total del reactor de LMW sea de al menos 700 mm, mientras que el diámetro interno promedio del reactor de HMW sea de menos de 700 milímetros, preferiblemente menos de 600 milímetros.

- 45 Cuando el polímero de LMW se produce en un reactor corriente arriba del reactor de polímero de HMW, se prefiere que la proporción del diámetro interno promedio del reactor de HMW al diámetro interno promedio del reactor de HMW se encuentre entre 0.6 y 1.4, en general entre 0.8 y 1.2, del modo más preferible entre 0.9 y 1.1. Se prefiere que los reactores tengan el mismo diámetro interno promedio; lo más preferido es que ambos reactores estén construidos con las mismas dimensiones.

- 50 Con referencia generalmente a la presente invención, en el caso cuando el sistema de reactor múltiple comprende dos reactores de bucle, se prefiere que el número de Froude en al menos un reactor de bucle sea de no más de 30, y la proporción del número de Froude en ese reactor al número de Froude en el otro reactor de bucle se encuentre en el intervalo de 0.1 a 10 preferiblemente 0.2 a 5.

En otra forma de realización se saca una suspensión que contiene polímero del segundo reactor y se transfiere a tanque instantáneo que opera a una presión P y una temperatura en la cual al menos 50% molar del componente líquido de la suspensión se retira del tanque flash en forma de vapor. El anterior procedimiento permite preferiblemente que al menos 98% molar, más preferiblemente 98.5% molar y del modo más preferible 98.5% molar del vapor sacado del tanque flash se condense sin compresión. También se prefieren que al menos 80% molar, más preferiblemente 90% molar, del modo más preferible 95% molar, del componente líquido de la suspensión se saque del tanque flash en forma de vapor.

La presión empleada en el bucle o bucles es preferiblemente suficiente para mantener el sistema de reacción "completamente líquido", es decir que es sustancialmente no hay una fase gaseosa. Las presiones típicas usadas se encuentran entre 1-100 bares, preferiblemente entre 30 a 50 bares. 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 particular sólida no pegajosa y no aglomerativa e (ii) insoluble en el diluyente. La temperatura de polimerización depende del diluyente de hidrocarburo seleccionado y el polímero que se está produciendo. En la polimerización de etileno, la temperatura en general se encuentra por debajo de 130°C, normalmente 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 se encuentra preferiblemente en el intervalo 30-50 bares, la presión parcial de etileno se encuentra preferiblemente en el intervalo 0.2-2MPa y la temperatura de polimerización se encuentra en el intervalo 75-115°C. El rendimiento-tiempo que es la tasa de producción del polímero por unidad de volumen de reactor de bucle para el procedimiento de la presente invención se encuentra en el intervalo de 0.1-0.4 preferiblemente de 0.2-0.35 toneladas/hora/m³. Cuando hay dos o más bucles, las condiciones de reacción pueden ser las mismas o diferentes en diferentes bucles.

El procedimiento según la invención aplica para la preparación de composiciones que contienen polímeros de olefina (preferiblemente etileno) que pueden comprender uno o una cantidad de homopolímeros de olefina y/o uno o una cantidad de copolímeros. Es particularmente adecuado para la fabricación de polímeros de etileno y polímeros de propileno. Los copolímeros de etileno normalmente comprenden una alfa-olefina en una cantidad variable que puede alcanzar 12 % en peso, preferiblemente de 0.5 a 6 % en peso, por ejemplo, alrededor de 1 % en peso.

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

Diluyentes típicos empleados en tales reacciones incluyen hidrocarburos que tienen 2 a 12, preferiblemente 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, 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, cocatalizador y polímero producido (tales como hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos líquidos), a una temperatura tal que al menos 50% (preferiblemente al menos 70%) del polímero formado se ha insoluble en este. Particularmente se prefiere isobutano en calidad de diluyente para la polimerización de etileno.

Las condiciones de operación también pueden ser tales que los monómeros (por ejemplo, etileno, propileno) actúen en calidad de diluyente, tal como es el caso en los llamados procedimientos de polimerización en masa. Se ha encontrado que los límites de concentración de 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 en calidad de diluyente para polimerización de propileno.

En la técnica se conocen métodos de regulación del peso molecular. Al usar catalizadores de Ziegler-Natta, metaloceno y de tipo metal de transición tardío tridentado preferiblemente se usa hidrógeno; una presión de hidrógeno más alta da lugar a un peso molecular promedio más bajo. Al usar catalizadores de tipo cromo, preferiblemente se usa la temperatura de polimerización para regular el peso molecular.

En plantas comerciales, el polímero en forma de partículas se separa del diluyente de una manera tal que el diluyente no se exponga a contaminación para permitir el reciclaje del diluyente a la zona de polimerización con mínima purificación, si hay alguna. La separación del polímero en forma de partículas producido mediante el procedimiento de la presente invención del diluyente normalmente puede ser mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica; por ejemplo, puede involucrar (i) el uso de extremidades de sedimentación verticales discontinuas de modo que el flujo de la suspensión a través de la abertura de las mismas proporcione una zona donde las partículas de polímero puedan asentarse en cierta medida del diluyente, o (ii) retiro continuo del producto por medio de puertos de extracción individuales o múltiples cuya localización puede ser en cualquier parte del reactor de bucle, pero preferiblemente adyacente al extremo en dirección descendente de una sección horizontal del bucle. Cualquier puerto de extracción continua normalmente tendrá un diámetro interno en el intervalo 2-25, preferiblemente 4-15, especialmente 5-10 cm. Esta invención permite que los reactores de polimerización a gran escala sean operados con bajos requisitos de

recuperación de diluyente. La operación de reactores de diámetro grande con altas concentraciones de sólidos en la suspensión minimiza la cantidad del diluyente principal extraído del bucle de polimerización. El uso de dispositivos concentradores en la extracción de suspensión del polímero, preferiblemente hidrociclones (individuales o, en el caso de hidrociclones múltiples, en paralelo o en serie) mejora aún más la recuperación de diluyente de una manera energéticamente eficiente, puesto que se evita una reducción significativa de presión y la evaporación del diluyente recuperado.

Se ha encontrado que la concentración de la suspensión en el bucle del reactor puede optimizarse controlando el tamaño de partícula promedio y/o la distribución de tamaño de partícula de polvo dentro del bucle de reactor. El determinante principal del tamaño de partícula promedio del polvo es el tiempo de residencia en el reactor. La distribución de tamaño de partícula del polvo puede verse afectada por muchos factores que incluyen la distribución de tamaño de partícula del catalizador suministrado al reactor, la actividad de catalizador inicial y promedio, la robustez del soporte del catalizador y la susceptibilidad del polvo a fragmentarse en condiciones de reacción. Los dispositivos de separación de sólidos (tales como hidrociclones) pueden usarse en la extracción de suspensión del bucle de reactor para seguir ayudando en el control del tamaño de partícula promedio y distribución de tamaño de partícula del polvo en el reactor. La localización del punto de extracción para el dispositivo concentrador y el diseño y condiciones de operación del sistema del dispositivo concentrador, preferiblemente el al menos un bucle de reciclaje de hidrociclón, también hace posible el control del tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula dentro del reactor. El tamaño de partícula promedio se encuentra preferiblemente entre 100 y 1500 micras, de modo más preferible entre 250 y 1000 micras.

Cuando el reactor final del sistema reactor múltiple es un reactor de bucle, la suspensión de polímero extraída y preferiblemente concentrada es despresurizada y opcionalmente calentada antes de introducirla a un recipiente flash primario. La corriente se calienta preferiblemente después de despresurización.

El diluyente y cualquier vapor de monómero recuperados en el recipiente flash primario normalmente se condensan, preferiblemente sin re-compresión y se reutilizan en el procedimiento de polimerización. La presión del recipiente flash primario se controla preferiblemente para permitir la condensación con un medio de refrigeración fácilmente disponible (por ejemplo, agua de refrigeración) esencialmente de todo el vapor las antes de cualquier re-compresión. De manera típica, tal presión en dicho recipiente flash primario será de 4-25, por ejemplo, 10-20, preferiblemente 15-17 bares. Los sólidos recuperados del recipiente flash primario se pasan preferiblemente a un recipiente flash secundario para retirar volátiles residuales. De manera alternativa, la suspensión puede pasarse un recipiente flash de presión más baja que en el recipiente primario mencionado antes, de modo que se necesita re-compresión para condensar el diluyente recuperado. Se prefiere el uso de un recipiente flash de alta presión.

El procedimiento según la invención puede usarse para producir resinas que exhiben densidad específica en el intervalo de 890 a 930 kg/m³ (densidad baja), 930 a 940 kg/m³ (densidad media) o 940 a 970 kg/m³ (densidad alta).

El procedimiento según la invención es relevante para todos los sistemas catalizadores de polimerización de olefina, particularmente aquellos elegidos de catalizadores este tipo Ziegler, en particular aquellos derivados de titanio, zirconio o vanadio y de sílice térmicamente activada o catalizadores de óxido de cromo soportados inorgánicos y catalizadores de tipo metaloceno, donde metalocenos es un derivado de ciclopentadienilo de un metal de transición, en particular de titanio o circonio.

Ejemplos no limitantes de catalizadores tipo Ziegler son los compuestos que comprenden un metal de transición elegido de los grupos IIIB, IVB, VB o VIB de la tabla periódica, magnesio y un halógeno, obtenido mezclando un compuesto de magnesio con un compuesto de metal de transición y un compuesto halogenado. El halógeno puede formar opcionalmente una parte integral del compuesto de magnesio o del compuesto de metal de transición.

Los catalizadores de tipo metaloceno pueden ser metalocenos activados por un alumoxano o 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 de los grupos IIIB, IVB, VB y VIB, magnesio y al menos un halógeno. Buenos resultados se obtienen con aquellos que comprenden:

de 10 a 30 % en peso de metal de transición, preferiblemente de 15 a 20 % en peso,

de 20 a 60 % en peso de halógeno, preferiblemente de 30 a 50 % en peso

de 0.5 a 20 % en peso de magnesio, usualmente de 1 a 10 % en peso,

de 0.1 a 10 % en peso de aluminio, generalmente de 0.5 a 5 % en peso,

el balance por lo general consiste en elementos que surgen de los productos usados para su fabricación, tales como carbono, hidrógeno y oxígeno. El metal de transición y el halógeno son preferiblemente titanio y cloro.

Las polimerizaciones, particularmente las catalizadas con Ziegler, típicamente se llevan a cabo en presencia de un cocatalizador. Es posible usar un cocatalizador conocido en la técnica, especialmente compuestos que comprenden al menos un enlace químico aluminio-carbono, tal como compuestos de órgano-aluminio opcionalmente halogenados que pueden comprender oxígeno o un elemento del grupo I de la tabla periódica y aluminóxanos. Ejemplos particulares serían compuestos de órgano-aluminio, de trialkilo-aluminio tal como trietilo-aluminio, tri alqueno-aluminos tales como triisopropenilo-aluminio, mono- y dialcóxidos de aluminio tales como etóxido de dietilo-aluminio, alquilo-aluminos mono- y dihalogenados tales como cloruro de dietilo-aluminio, mono- y dihidruros de alquilo-aluminio tales como hidruro de dibutilo-aluminio y compuestos de órgano-aluminio que comprenden litio, tal como $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Son bien adecuados compuestos de órgano-aluminio, especialmente aquellos que no son halogenados. Trietilo-aluminio y triisobutilo-aluminio son especialmente ventajosos.

Se prefiere que el catalizador a base de cromo comprenda un catalizador de óxido de cromo soportado que tiene un soporte que contiene titanio, por ejemplo un soporte de material composite de sílice y titanio. Un catalizador a base de cromo particularmente preferido puede comprender de 0.5 a 5 % en peso de cromo, preferiblemente alrededor de 1 % en peso de cromo, tal como 0.9 % en peso de cromo con base en el peso del catalizador que contiene cromo. El soporte comprende al menos 2 % en peso de titanio, preferiblemente alrededor de 2 a 3 % en peso de titanio, más preferiblemente alrededor de 2.3 % en peso de titanio, con base en el peso del catalizador que contiene cromo. El catalizador a base de 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 de volumen de más de 2 cm^3/g preferiblemente de 2 a 3 cm^3/g .

Los catalizadores de cromo soportados en sílice normalmente se someten a una etapa inicial de activación al 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 sistema de reactor puede comprender uno, reactores de bucle conectados en serie o en paralelo, preferiblemente en serie.

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

En el caso de al menos dos reactores en serie, el polímero de índice de fusión más alto y el polímero de índice de fusión más bajo pueden producirse en dos reactores adyacentes o no adyacentes en la serie. El hidrógeno se mantiene a (i) una concentración baja (o de cero) en el (los) reactor(es) que fabrican los componentes de alto peso molecular, por ejemplo, porcentajes de hidrógeno que incluyen entre 0-0.1 % en volumen y a (ii) una muy alta concentración en el (los) reactores que fabrican los componentes de bajo peso molecular, por ejemplo, porcentajes de hidrógeno entre 0.5-2.4 % en volumen. Los reactores pueden ser operados igualmente para producir esencialmente el mismo índice de fusión del polímero en reactores sucesivos.

Una sensibilidad particular a la operación en reactores de diámetro grande (y gradientes térmicos o particulados composicionales de sección transversal asociados) ha sido relacionada, no obstante, a la producción de resinas poliméricas cuando se ha conocido que un polímero de resinas con alto o bajo peso molecular conducían a problemas de ensuciamiento incrementado. Particularmente al producir polímeros de pesos moleculares inferiores a 50 kdaltons o superiores a 150 kdaltons. Se ha confirmado particularmente que estos problemas se acentúan a concentraciones bajas de sólidos de polímero en el bucle del reactor. Al producir polímeros de pesos moleculares inferiores a 50 kdaltons o superiores a 200 kDa (o índice de fusión por debajo de 0.1 y por encima de 50) en reactores de diámetro grande, sorprendentemente se ha descubierto, no obstante, que disminuye el ensuciamiento cuando las cargas de sólidos se incrementan por encima de 20% en volumen, particularmente por encima de 30% en volumen.

Ejemplos

Como se ha manifestado previamente, una de las ventajas de la invención es que pueden mantenerse distribuciones de concentración de suspensión en sección transversal dentro de límites de operación aceptables a diámetros altos del reactor, incluso con cargas altas de sólidos. La distribución de concentración propiamente dicha de la suspensión en sección transversal no es medible directamente, pero pueden medirse otros parámetros como un indicio de la homogeneidad de la suspensión.

Ejemplo 1

En el siguiente ejemplo se polimerizó etileno en dos reactores en serie. El primer reactor tenía un volumen de 96 m^3 y un diámetro interno a lo largo de más de 98% de su longitud de 730 mm. El contenido de sólidos puede 27-28% en volumen. El contenido de sólido volumétrico se define como (tasa de fabricación de PE volumétrica /volumen de suspensión que sale del reactor), donde: tasa de fabricación de PE volumétrica = (suministro de masa de etileno - flujo de masa de etileno que sale del reactor) /densidad de PE]

Volumen de suspensión que sale del reactor = volumen del líquido que sale + tasa de fabricación de PE volumétrica

Volumen de líquido que sale del reactor = [Suma de suministro de masa en - producción de masa de PE] / densidad del líquido

La densidad de PE se mide en polvo seco y desgasificado.

- 5 La densidad del líquido se calcula con base en cualquier modelo adecuado (usando composición, temperatura y presión).

Requisito de potencia de bomba de circulación

- 10 El requisito de potencia de la bomba de circulación dentro del reactor de bucle se ve afectado no solamente por la presión del flujo, sino también por el gradiente de concentración de suspensión. Es particularmente sensible a gradientes de concentración porque se localizan en un codo en el reactor de bucle donde existe con mayor probabilidad segregación del flujo, lo cual causa variaciones en la densidad de la suspensión que se está bombeando. Cuando hay poco ensuciamiento y buena circulación, se observa una demanda de potencia relativamente constante en el tiempo. La figura 1 muestra un gráfico de requisito de potencia y corriente de la bomba (gráfica de como un valor relativo antes que absoluto) por un período de una hora para la polimerización del ejemplo 1. La variación mostrada aquí es mayor que la que se esperaría para un disolvente puro, pero es baja para una suspensión que contiene polímero, lo cual indica que está ocurriendo poca o ninguna segregación de la suspensión.
- 15

Temperatura de reactor

- 20 La temperatura en puntos diferentes en el reactor durante también se ve afectada por el gradiente de concentración de la suspensión. Las diferencias absolutas en la temperatura medida en puntos diferentes en un reactor pueden deberse a diferencias en la calibración de los termopares, de modo que para identificar diferencias "reales" en la temperatura se mide la variación durante una transición de temperatura. En una suspensión no homogénea, variarían la tendencia de tales transiciones de temperatura. La figura 2 muestra una transición así para la polimerización del ejemplo 1. La figura 2 muestra que en el ejemplo 1 la tendencia de transición de temperatura es constante por todo el reactor, lo cual indica buena homogeneidad.

- 25 Coeficiente de transferencia de calor en la pared del reactor

- 30 Un efecto significativo del ensuciamiento de un reactor es un cambio en el coeficiente de transferencia de calor a través de la pared del reactor. El coeficiente de transferencia de calor puede medirse durante un período muy largo (muchos meses), y una ausencia de cualquier reducción indica que no hay acumulación de material de ensuciamiento con el tiempo. La figura 3 muestra el coeficiente de transferencia de calor para el ejemplo 1 por un período de 250 días, del cual puede verse que no existe una reducción a largo plazo en el coeficiente.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento que comprende polimerizar en un reactor de bucle de una construcción tubular continua un monómero de olefina, opcionalmente junto con un comonómero de olefina en presencia de un catalizador de polimerización en un diluyente para preparar una suspensión que comprende polímeros de olefina en forma de partículas sólidas y el diluyente, donde el diámetro interno promedio de al menos 50% de la longitud total del reactor es de al menos 650 milímetros, la concentración de sólidos en el reactor es de al menos 15% en volumen y que tiene una distribución de tamaño de partícula de las partículas de polímero tal que $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ es inferior a 1.5 y, además, donde D_{95} es menor de 1000 mm, donde D_{10} , D_{50} y D_{90} son los diámetros en los cuales se recogen 10%, 50% y 90 % en peso respectivamente de las partículas y D_{95} es el diámetro en el cual se recogen 95 % en peso de las partículas.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la concentración de sólidos en el reactor de bucle tubular continuo es de al menos 20 % en volumen, preferiblemente de al menos 25 % en volumen, del modo más preferible de al menos 30 % en volumen.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el diámetro interno promedio de al menos 50% de la longitud total del reactor de bucle tubular continuo es de al menos 700 mm, preferiblemente de al menos 750 mm, y más preferiblemente de al menos 850 mm.
4. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el cual más de 70 %, preferiblemente más de 85 % de la longitud total del reactor de bucle tubular continuo tiene un diámetro interno de al menos 700 mm.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el cual más de 70%, preferiblemente más de 85% de la longitud total del reactor de bucle tubular continuo tiene un diámetro interno de al menos 750 mm, preferiblemente de al menos 850 mm.
6. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el cual el número de Froude se mantiene en 30 o por debajo de 30, preferiblemente entre 1 y 20 y más preferiblemente entre 2 y 15.
7. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el cual la caída de presión en el bucle del reactor es de menos de 1.3 bares, preferiblemente menos de 1 bar, y la tasa de producción de polímero es de más de 25 toneladas por hora.
8. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el cual el alcance de densidad de las partículas de polvo de polímero (definida como el valor absoluto de la diferencia de densidad en g/cm^3 entre la densidad promedio de las partículas de polímero que salen del reactor con tamaño de partícula por encima de D_{90} y la densidad promedio del material con tamaño de partícula por debajo de D_{10}) se encuentra por debajo de 0.005, preferiblemente por debajo de 0.003, más preferiblemente por debajo de 0.0026, del modo más preferible por debajo de 0.0023, en la cual D_{10} y D_{90} son los diámetros en los cuales se recogen 10% y 90 % en peso respectivamente de las partículas.
9. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el cual la distribución de tamaño de partícula de las partículas de polímero es tal que $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ es de menos de 1.2.
10. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el cual D_{95} es inferior a 355 mm.
11. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, el cual comprende hacer un polímero de etileno multimodal en el cual se hace un polímero de bajo peso molecular (LMW), en un reactor, y un polímero de alto peso molecular (HMW) se hace en otro reactor y los polímeros se hacen en cualquier orden y el segundo polímero se hace en presencia del primero.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el cual:

el polímero de etileno multimodal tiene una densidad superior a 940 kg/m^3 y un índice de flujo fundido MI_5 de 0.05 a 50 g/10 min, y dicho polímero de etileno comprende

de 30 a 70 % en peso, con base en el peso total del polímero de etileno, de una primera fracción de polietileno que tiene una densidad de al menos 950 kg/m^3 y un índice de flujo fundido MI_2 de al menos 10 g/10 min, y

de 70 a 30 % en peso, con base en el peso total del polímero de etileno multimodal, de una segunda fracción de polietileno que comprende unidades de etileno y opcionalmente hasta 5% molar de al menos otra alfa-olefina que contiene de 3 a 12 átomos de carbono, y un índice de flujo fundido MI_2 de menos de 10 g/10min; o

el polímero de etileno multimodal tiene una densidad entre 900 y 930 kg/m^3 y un índice de flujo de masa fundida MI_2 de 1 a 20 g/10min, y dicho polímero de etileno comprende:

de 30 a 70 % en peso, con base en el peso total del polímero de etileno, de una primera fracción de polietileno que tiene una densidad inferior a 950 kg/m^3 y un índice de flujo fundido MI_2 de al menos 10 g/10 min, and de 70 a 30 % en peso, con base en el peso total del polímero de etileno multimodal, de una segunda fracción de polietileno que

comprende unidades de etileno, de 0.1 a 20 % molar de una alfa-olefina que contiene de 3 a 12 átomos de carbono y un índice de flujo fundido MI_2 de menos de 10 g/10min.

Fig.1 Potencia y amperaje en la bomba de circulación de suspensión

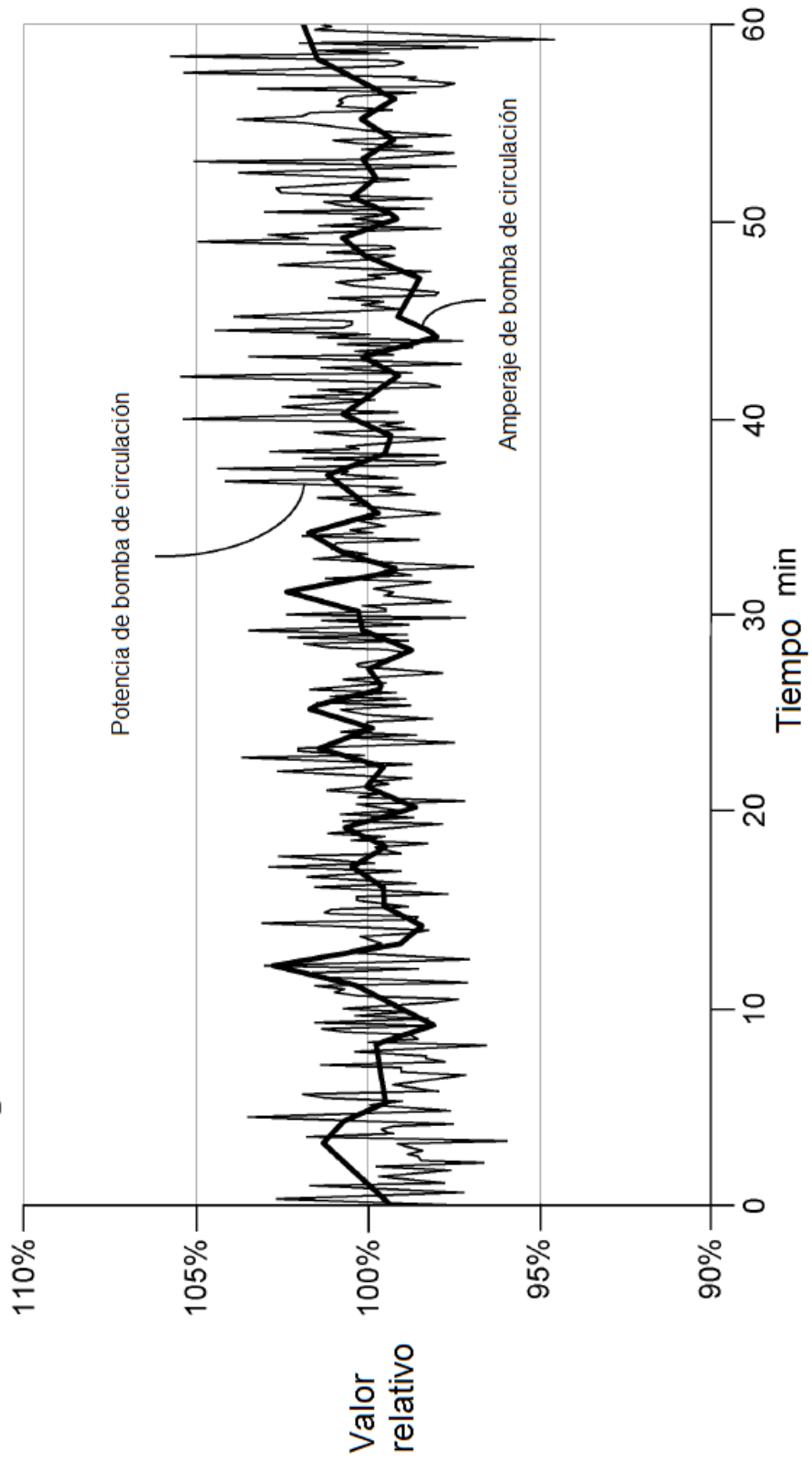


Fig.2 Perfil de temperatura durante transición

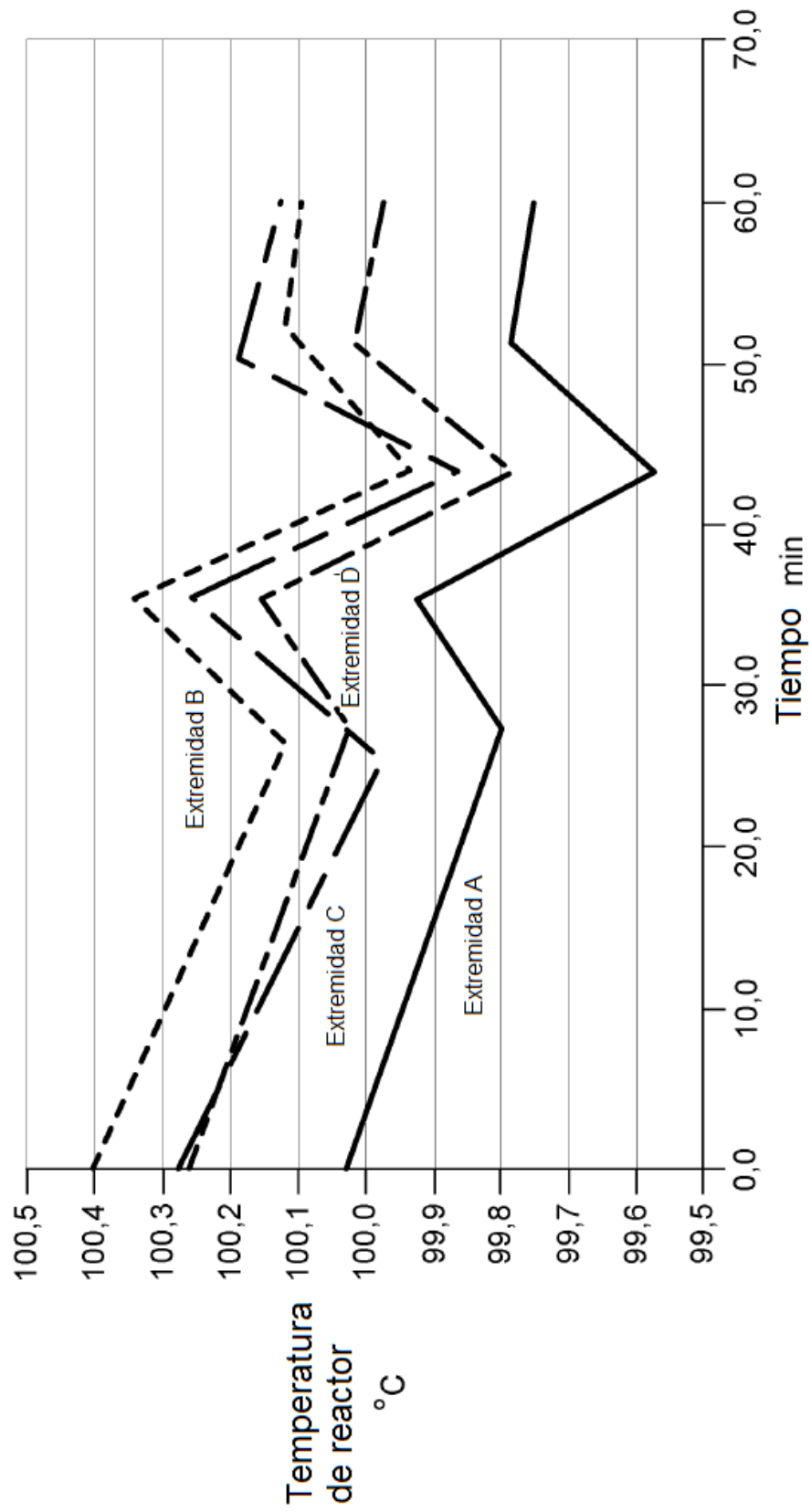


Fig.3 Coeficiente de calor con el tiempo

