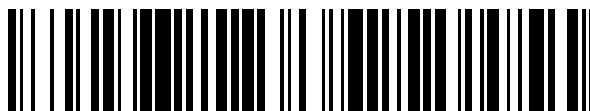


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 784**

51 Int. Cl.:
C08F 10/02 (2006.01)
C08F 297/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07727500 .6**
96 Fecha de presentación: **29.03.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1999168**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.12.2008**

54 Título: **Procedimiento de preparación de polímeros de etileno usando un número de reactores dispuestos en serie.**

30 Prioridad:
30.03.2006 EP 06112030
29.09.2006 EP 06121494

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.04.2012

73 Titular/es:
TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY
ZONE INDUSTRIELLE C
7181 SENEFFE (FELUY), BE

72 Inventor/es:
DAMS, Mieke y
SIRAUX, Daniel

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

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).

ES 2 378 784 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de polímeros de etileno usando un número de reactores dispuestos en serie

Campo de la invención

La presente invención es un procedimiento para la preparación de polímeros de etileno usando un número de reactores colocados en serie. En particular, se refiere a un procedimiento en el que se inyectan un catalizador y un co-catalizador en un primer reactor y se inyecta un co-catalizador adicional en al menos un reactor posterior. A modo de ejemplo, el procedimiento de acuerdo con la presente invención se puede aplicar en un reactor de polimerización de doble bucle que consiste en dos reactores de líquido de bucle completo, comprendiendo un primer reactor y un segundo reactor conectados en serie por medio de una o más de las patas de sedimentación del primer reactor conectado para la descarga de pasta líquida desde el primer reactor sobre dicho segundo reactor. Los reactores conectados en serie resultan particularmente apropiados para la preparación de polietileno (PE) bimodal.

La técnica anterior y el problema técnico

El polietileno (PE) se sintetiza por medio de polimerización de monómeros de etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$). Debido a que PE es barato, seguro, estable en la mayoría de los entornos y fácil de procesar, los poli(polímeros de etileno) resultan útiles en muchas aplicaciones. De acuerdo con las propiedades el polietileno se puede clasificar en varios tipos tales como, pero sin limitarse a, LDPE (polietileno de baja densidad), LLDPE (polietileno lineal de baja densidad) y HDPE (polietileno de alta densidad). Cada tipo de polietileno presenta diferentes propiedades y características.

Con frecuencia las polimerizaciones de polietileno se llevan a cabo usando un monómero, un diluyente, y un catalizador y, de manera opcional, co-monómeros e hidrógeno en reactores colocados en serie. Normalmente estos reactores son reactores de bucle. Normalmente la polimerización se lleva a cabo en condiciones de pasta líquida, en las que normalmente el producto consiste en partículas sólidas y se encuentra en suspensión en un diluyente. Se hacen circular de manera continua los contenidos de la pasta líquida del primer reactor con una bomba para mantener una suspensión eficaz de partículas sólidas poliméricas en el diluyente líquido. Se vierte la pasta líquida desde el primer reactor en el reactor posterior conectado en serie, por medio de una o más de las patas de sedimentación del primer reactor conectado para la descarga de la pasta líquida desde el primer reactor en dicho reactor posterior. El producto se vierte por medio de patas de sedimentación que operan en base a un principio continuo para recuperar el producto. Se usa la sedimentación en las patas para aumentar la concentración de sólidos de la pasta líquida que finalmente se recupera como pasta líquida de producto. Posteriormente se vierte el producto en un tanque de purga, a través de tuberías de purga, en las cuales tiene lugar la purga y el reciclaje de la mayoría del diluyente y de los monómeros sin reaccionar. Se secan las partículas poliméricas, se pueden añadir aditivos y finalmente se somete el polímero a extrusión y formación de pellas.

La técnica anterior ya ha descrito la preparación de polímeros de etileno usando un número de reactores colocados en serie.

El documento de EE.UU. 6878784 se refiere a un procedimiento para preparar un polietileno bimodal en una combinación de polimerización en pasta líquida y polimerización en fase gas.

El documento EP 1041090 se refiere a un procedimiento para producir polietileno de alta densidad en presencia de un sistema de catalizador de metaloceno en dos reactores de líquido de bucle completo colocados en serie, en el que en el primer reactor se polimeriza un primer producto de polietileno considerablemente por medio de homopolimerización de etileno e hidrógeno, de manera opcional con un grado menor de co-polimerización de etileno con un co-monómero alfa-olefínico que comprende de 3 a 8 átomos de carbono, y en un segundo reactor conectado en serie con el primer reactor aguas abajo del mismo se co-polimeriza un segundo producto de polietileno a partir de etileno y un co-monómero alfa-olefínico que comprende de 3 a 8 átomos de carbono, y se introduce un catalizador de hidrogenación en los reaccionantes aguas abajo del primer reactor.

El documento de EE.UU. 6946521 se refiere a poli(resinas de etileno), especialmente a aquellas apropiadas para su uso como resinas de tubería, y a un procedimiento para la producción de dichas resinas. En una configuración preferida, se pone en contacto el producto de una primera zona de reacción en cascada, que incluye el monómero de olefina, con el segundo co-reaccionante y el sistema de catalizador en una segunda zona de reacción en cascada para producir y mezclar la segunda poliolefina con la primera poliolefina en la segunda zona de reacción. Las zonas de reacción primera y segunda son reactores convenientemente interconectados tal como reactores de bucle interconectados o reactores de bucle interconectados y agitados de forma continua. También es posible introducir, monómero de olefina nuevo en la segunda zona de reacción, así como el producto de la primera zona de reacción. Debido a que la segunda poliolefina es producida en presencia de la primera poliolefina, se obtiene una distribución de peso molecular multimodal o al menos bimodal. En una realización de la invención, el primer co-reaccionante es hidrógeno y el segundo co-reaccionante es el co-monómero. Co-monómeros típicos incluyen hexeno, buteno, octeno o metilpenteno, preferentemente hexeno. En una realización alternativa, el primer co-reaccionante es el co-monómero, preferentemente hexeno.

Se ha descubierto que en un procedimiento para la preparación de polímeros de etileno en condiciones de pasta líquida que usa un número de reactores colocados en serie en el que se inyectan un catalizador y un co-catalizador en un primer reactor y se inyecta un co-catalizador en al menos un reactor posterior, se reduce el gas de descarga del reactor posterior, en comparación con el mismo procedimiento en el cual no se inyecta co-catalizador adicional en al menos un reactor posterior. "Gas de descarga" significa la purga del reactor de etileno no polimerizado, co-monómero no polimerizado si lo hubiera, hidrógeno y gas insoluble. Esta disminución de gas de descarga se traduce en una mejor actividad del catalizador en el segundo reactor. La capacidad del reactor no se ve modificada pero el consumo de catalizador se ve reducido. En otras palabras, aumenta la productividad.

El documento de EE.UU. 6407185 se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición que contiene polímeros de etileno que comprenden un polímero con un valor de índice de fusión MI_2 de 5 a 1000 g/10 min y un polímero de índice de fusión MI_5 de 0,01 a 2 g/10 min, siendo la proporción de estos índices de 500 a 50.000 y la proporción en peso de los dos polímeros igual a (de 30 a 70): (de 70 a 30), de acuerdo con dicha parte de etileno, y se introducen un catalizador procedente de un metal de transición que presenta una distribución intrínseca de peso molecular definida por medio de una proporción intrínseca de M_w/M_n menor o igual que 10 y una constante de desactivación menor o igual que $0,5 \text{ h}^{-1}$, y un co-catalizador en un primer reactor, se lleva a cabo la polimerización de etileno en el interior, se extrae de este reactor una mezcla que comprende uno de los polímeros, el catalizador y el co-catalizador y se introducen la mezcla y otra parte de etileno en el interior de un segundo reactor, donde tiene lugar la polimerización de etileno para formar el otro polímero. En la columna 3 renglón 60-columna 4 renglón 8 está escrito: "En el procedimiento de acuerdo con la invención, se usa una planta que comprende al menos dos reactores de polimerización colocados en serie y conectados el uno al otro. Se suministra etileno a cada reactor. Se introducen el catalizador y el co-catalizador únicamente en el interior del primer reactor donde tiene lugar la polimerización de etileno hasta que se obtiene un polímero que presenta las características específicas de las condiciones de polimerización de este reactor. Se introduce la mezcla procedente del primer reactor y que comprende el polímero obtenido, el catalizador y el co-catalizador, preferentemente de manera continua, en el segundo reactor. El etileno, que se introduce en este segundo reactor, se polimeriza en el interior usando el catalizador y el co-catalizador procedentes del primer reactor, siendo las condiciones de polimerización (temperatura, concentración del agente de transferencia, concentración de co-monómero opcional) usadas en este segundo reactor diferentes de las empleadas en el primer reactor. En la columna 5 renglones 29-33 está escrito: "En el procedimiento de acuerdo con la invención, de manera opcional, es posible proporcionar catalizador nuevo y/o co-catalizador en el segundo reactor y/o, si resulta apropiado, en al menos uno de los siguientes reactores. No obstante, es preferible introducir el catalizador y el co-catalizador de forma exclusiva en el primer reactor". En el transcurso de la oposición a la contraparte europea EP 603935B1 de dicho documento de EE.UU. 6407185, el concesionario de la patente explicó la ventaja de introducir el catalizador y el co-catalizador de forma exclusiva en el interior del primer reactor, gracias al reducido valor de la constante de desactivación del catalizador. Resulta evidente que la inyección del co-catalizador en el segundo reactor no es considerada una ventaja.

El documento de EE.UU. 4859749 se refiere a un procedimiento de polimerización en dos etapas que usa un catalizador sobre soporte modificado, que proporciona polímeros de etileno con muy buena capacidad de procesamiento y excelentes propiedades de componente acabado. El catalizador sobre soporte empleado se forma mediante reacción de un alcoholato de magnesio con un compuesto de titanio IV en suspensión y la posterior reacción con un compuesto de organoaluminio que contiene halógeno y la activación del sólido obtenido de este modo por medio de un trialkil aluminio o un isoprenil aluminio (el co-catalizador). Se explica que el catalizador se introduce de manera continua y exclusiva en el interior de la primera etapa de reacción, el co-catalizador también se introduce de manera continua en el interior de la primera etapa y, si resulta apropiado, de manera adicional en el interior de la segunda etapa. Esta introducción en la segunda etapa es considerada "apropiada", lo que claramente significa que no hay evidencia de que llevar a cabo dicha introducción dé lugar a una mayor productividad.

Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros de etileno que usa un número de reactores colocados en serie que comprende las etapas en las que

- a) se introducen etileno, un diluyente, un catalizador, un co-catalizador y de manera opcional monómeros e hidrógeno en el interior de un primer reactor,
- b) la polimerización de etileno y, de manera opcional, de los co-monómeros se lleva a cabo en la mezcla de reacción de dicho primer reactor para preparar los polímeros de etileno,
- c) se descarga la mezcla de reacción desde dicho primer reactor,
- d) se introducen dicha mezcla de reacción y etileno nuevo y, de manera opcional, monómeros e hidrógeno en el interior del reactor consecutivo para preparar polímeros de etileno adicionales,
- e) se descarga dicha mezcla de reacción a partir de dicho reactor consecutivo y se introducen en el interior de otro reactor consecutivo, si lo hay, con etileno nuevo y, de manera opcional, co-monómeros e hidrógeno para preparar polímeros de etileno adicionales, se repiten las etapas c) y d) hasta el último reactor de la serie,
- f) se descarga la mezcla de reacción desde el último reactor de la serie y se recuperan los polímeros de etileno.

en el que,

se inyecta co-catalizador adicional en al menos un reactor posterior de la serie de manera que la concentración de co-catalizador a inyectar en al menos uno de los reactores posteriores y basándose en el diluyente nuevo inyectado en dicho reactor posterior se encuentra entre $0,1 X$ y X , en el que X es la concentración de co-catalizador inyectada en el primer reactor basada en el diluyente nuevo inyectado en el primer reactor.

De manera ventajosa, no se inyecta catalizador en el último reactor, preferentemente se inyecta catalizador únicamente en el primer reactor.

En una realización preferida, únicamente hay dos reactores en serie. En otra realización preferida, al menos uno de los reactores de la serie es un reactor de bucle. En otra realización, todos los reactores son reactores de bucle. En otra realización, la polimerización se lleva a cabo en todos los reactores en condiciones de suspensión y, de manera ventajosa, los polímeros de etileno consisten en partículas sólidas y se encuentran en suspensión en un diluyente. En otra realización, los contenidos de la suspensión de los reactores se hacen circular de manera continua con una bomba con el fin de mantener una suspensión eficaz de las partículas sólidas poliméricas en el diluyente líquido. En otra realización, los reactores son reactores de líquido de bucle completo. El procedimiento de la invención puede comprender cualquier combinación de al menos dos de las realizaciones anteriores.

En la realización más preferida, el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo en dos reactores de bucle en condiciones de suspensión.

Principalmente, la ventaja del procedimiento de la presente invención es reducir el consumo de catalizador para la misma producción de polietileno, en otras palabras, para aumentar la productividad (la productividad es en g de polietileno por g de catalizador).

Descripción de la invención

Los co-monómeros de olefina que resultan apropiados para su uso de acuerdo con la presente invención pueden comprender, pero sin limitarse a, alfa-olefinas C_3 - C_{20} alifáticas. Ejemplos de alfa-olefinas C_3 - C_{20} alifáticas incluyen propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-icoseno.

Los diluyentes que son apropiados para su uso de acuerdo con la presente invención pueden comprender, pero sin limitarse a, diluyentes de hidrocarburos tales como disolventes de hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, o versiones halogenadas de dichos disolventes. Los disolventes preferidos son hidrocarburos saturados, de cadena lineal o de cadena ramificada, C_{12} o inferiores, hidrocarburos aromáticos o saturados alicíclicos C_5 a C_9 o hidrocarburos halogenados C_2 a C_6 . Ejemplos no limitantes de disolventes son butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, metil ciclopentano, metil ciclohexano, isooctano, benceno, tolueno, xileno, cloroformo, clorobenzenos, tetracloroetileno, dicloroetano y tricloroetano.

De acuerdo con la presente invención, el término "catalizador" se define en el presente documento como una sustancia que provoca un cambio en la velocidad de la reacción de polimerización sin que se consuma propiamente en la reacción. De acuerdo con una realización preferida, dicho catalizador es un catalizador de metalloceno o de cromo. De acuerdo con otra realización, dicho catalizador también puede ser un catalizador de Ziegler-Natta. En otra realización particularmente preferida, dicho catalizador puede comprender cualquier catalizador que se proporcione sobre un soporte de Si.

Los catalizadores de metalloceno son compuestos de metales de transición del grupo IV del sistema periódico tales como titanio, circonio, hafnio, etc., y que tienen una estructura coordinada con un compuesto de metal y con ligandos formados por uno o dos grupos de ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo o sus derivados. El uso de catalizadores de metalloceno en la polimerización de olefinas presenta varias ventajas. Los catalizadores de metalloceno presentan actividades elevadas y son capaces de preparar polímeros con propiedades físicas mejoradas, en comparación con los polímeros preparados usando catalizadores de Ziegler-Natta. La cuestión clave para los metallocenos es la estructura del complejo. Se puede variar la estructura y geometría del metalloceno con el fin de adaptarlas a las necesidades específicas del productor, dependiendo del polímero deseado. Los metallocenos comprenden un sitio único de metal, que permite un mayor control de la ramificación y de la distribución de peso molecular del polímero. Los monómeros se insertan entre el metal y la cadena de polímero en crecimiento.

La expresión "catalizador de metalloceno" se usa en el presente documento para describir cualesquiera complejos de metal de transición que consisten en átomos de metal unidos a uno o más ligandos. En una realización preferida, el catalizador de metalloceno presenta una fórmula general MX , en la que M es un compuesto de metal de transición escogido entre el grupo IV y en la que X es un ligando formado por uno o dos grupos de ciclopentadienilo (Cp), indenilo, fluorenilo o sus derivados. Ejemplos ilustrativos de catalizadores de metalloceno comprenden, pero sin limitarse a, Cp_2ZrCl_2 , Cp_2TiCl_2 o Cp_2HfCl_2 .

De manera general los catalizadores de metalloceno se proporcionan sobre un soporte sólido. El soporte debe ser un sólido inerte, que es químicamente no reactivo con respecto a cualquiera de los componentes del catalizador de

metalloceno convencional. Preferentemente, el soporte es un compuesto de sílice.

La expresión "catalizadores de cromo" se refiere a catalizadores obtenidos mediante deposición de óxido de cromo sobre un soporte, por ejemplo un soporte de sílice o de aluminio. Ejemplos ilustrativos de catalizadores de cromo comprenden, pero sin limitarse a, CrSiO_2 o CrAl_2O_3 .

- 5 La expresión "catalizador de Ziegler-Natta" se refiere a un catalizador de fórmula general MX_n en la que M es un compuesto de metal de transición que se escoge entre el grupo IV a VII, en la que X es un halógeno, y en la que n es la valencia del metal. Preferentemente, M es un metal del grupo IV, grupo V o grupo VI, más preferentemente titanio, cromo o vanadio, y del modo más preferido titanio. Preferentemente, R es cloro o bromo, y del modo más preferido cloro. Ejemplos ilustrativos de compuesto de metal de transición comprenden, pero no se limitan a, TiCl_3 , TiCl_4 . En una realización particularmente preferida de la invención dicho catalizador es un catalizador de tetracloruro de titanio (TiCl_4).

- 10 De manera general, los catalizadores Ziegler-Natta se proporcionan sobre un soporte, es decir depositados sobre un soporte sólido. El soporte debe ser un sólido inerte, que sea químicamente no reactivo con cualquiera de los componentes del catalizador convencional de Ziegler-Natta. Preferentemente, el soporte es un compuesto de sílice o de magnesio. Ejemplos de los compuestos de magnesio que se pueden usar para proporcionar la fuente de soporte para el componente de catalizador son haluros de magnesio, dialcoximagnesios, haluros de alcoximagnesio, oxihaluros de magnesio, dialquilmagnesios, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio y carboxilatos de magnesio.

- 15 El término "co-catalizador" según se usa en el presente documento se define como un catalizador que puede ser usado junto con otro catalizador con el fin de mejorar la actividad y la disponibilidad del otro catalizador en la reacción de polimerización. Dichos co-catalizadores pueden incluir compuestos organometálicos o una mezcla de ácidos de Lewis no coordinados y alquilaluminios, como resulta bien conocido en la técnica.

- 20 Preferentemente, se usan los compuestos organometálicos de los grupos periódicos I a III como co-catalizador de acuerdo con la presente invención. En una realización particularmente preferida, dicho co-catalizador es un catalizador apropiado para ser usado junto con un catalizador de metalloceno y es un compuesto de organoaluminio, que, de manera opcional, se encuentra halogenado, que presenta la fórmula general AlR_3 o AlR_2Y , en la que R es un alquilo que presenta 1-16 átomos de carbono y R puede ser igual o diferente y en la que Y es hidrógeno o un halógeno. Ejemplos de co-catalizadores comprenden, pero sin limitarse a, trimetil aluminio, trietil aluminio, hidruro de diisobutil aluminio, tri-isobutil aluminio, tri-hexil aluminio, cloruro de dietil aluminio o etóxido de dietil aluminio. Un co-catalizador particularmente preferido para su uso en la presente invención es tri-isobutil aluminio.

- 25 La reacción de polimerización se puede llevar a cabo a una temperatura de 50 a 120 °C, preferentemente a una temperatura de 70 a 115 °C, más preferentemente a una temperatura de 80 a 110 °C, y a una presión de 20 a 100 bar, preferentemente a una presión de 30 a 50 bar, más preferentemente a una presión de 37 a 45 bar.

- 30 La inyección de co-catalizador en al menos uno de los reactores posteriores de la serie se lleva a cabo en condiciones normales en dichas polimerizaciones. El experto en la técnica conoce la manera de inyectar el co-catalizador en el reactor. Se comienza por inyectar el co-catalizador en al menos uno de los reactores posteriores de la serie hasta apreciar la reducción del gas de descarga de dicho reactor posterior.

X es la concentración de co-catalizador inyectada en el primer reactor, X está basada en el diluyente nuevo inyectado en el primer reactor,

- 35 la concentración de co-catalizador a inyectar en al menos uno de los reactores posteriores, basándose en el diluyente nuevo inyectado en dicho reactor posterior, se encuentra entre $0,1X$ y X y de manera ventajosa entre $0,3X$ y $0,6X$.

- 40 Según se usa en el presente documento, la expresión "pasta líquida de polimerización" o "pasta líquida de polímero" significa considerablemente una composición de multi-fase que incluye al menos partículas sólidas poliméricas y una fase líquida, actuando la fase líquida como fase continua. Los sólidos incluyen catalizador y olefina polimerizada, tal como polietileno. Los líquidos incluyen un diluyente inerte, tal como isobutano, con monómero disuelto, tal como etileno, y de manera opcional uno o más agentes co-monoméricos de control de peso molecular tales como hidrógeno, agentes anti-estáticos, agentes anti-obstrucción, eliminadores y otros aditivos de procedimiento.

- 45 Los diluyentes inertes apropiados (al contrario que los disolventes o los monómeros) son bien conocidos en la técnica e incluyen hidrocarburos que son inertes o al menos esencialmente inertes y un líquido en condiciones de reacción. Hidrocarburos apropiados incluyen isobutano, n-butano, propano, n-pentano, isopentano, neopentano, isohexano y n-hexano, prefiriéndose isobutano.

- 50 A modo de ejemplo, se puede utilizar dicho reactor de polimerización de doble bucle que funciona con un catalizador de Ziegler-Natta, formado por dos reactores de bucle interconectados, en el que las condiciones de reacción son diferentes en cada uno de los citados reactores de bucle, para producir co-polímeros de etileno de alto peso molecular en el primer reactor y co-polímeros de etileno de bajo peso molecular en el segundo reactor. Los reaccionantes alimentados en el primer reactor pueden comprender etileno, hexano, diluyente de isobutano e

hidrógeno. A continuación, por ejemplo, la concentración de los reaccionantes en el primer reactor puede comprender 1 % en peso/volumen de etileno, 3 % en peso/volumen de hexeno y una concentración baja de hidrógeno. La temperatura de reacción puede comprender alrededor de 83 a 88 °C y se pueden obtener copolímeros de polietileno que presentan una densidad de alrededor de 0,925 g/cm³. Se puede transferir la suspensión de polímero al segundo reactor, en el cual se alimenta más etileno, preferentemente para obtener una concentración de 4 % en peso/volumen en el reactor y se añade hidrógeno, preferentemente para obtener una concentración de 2 % en volumen en el reactor. Preferentemente, no se añade catalizador adicional en el segundo reactor. De igual forma, preferentemente no se añade co-monómero de hexeno en el segundo reactor y las concentraciones de co-monómero en el segundo reactor son el resultado de la transferencia de co-monómero junto con suspensión de polímero desde el primer reactor. De manera general, el tiempo de residencia de la suspensión en el reactor es mayor en el primer reactor que en el segundo reactor.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos se inyecta el catalizador únicamente en el primer reactor.

Ejemplo 1: Ejemplo comparativo, sin inyección de Tibal en el segundo reactor.

Ejemplo 2: Inyección de Tibal en el segundo reactor.

El catalizador es un catalizador de Ziegler-Natta.

Se inyecta Tribal (tri isobutil aluminio) en el primer reactor en la corriente de alimentación del catalizador del primer reactor. El pre-contacto entre el catalizador y el co-catalizador es pequeño.

Se inyecta directamente Tibal en el segundo reactor. La concentración de Tibal añadido en el segundo reactor está basada en el isobutano nuevo inyectado en el segundo reactor.

La actividad y la productividad se computan como se muestra a continuación:

Actividad en el Reactor 1 $\text{g/g/h/\% C}_2 = \text{productividad en el reactor 1 [g/g]} (\text{tiempo de residencia [h]} * \text{C}_2 - \text{OG} [\%])$. C₂- OG significa concentración de etileno en el gas de descarga. Tiempo de residencia [h] = (volumen del reactor [m³] * $d_{\text{suspensión}}$ [kg/m³] * sólidos) / rendimiento PE [Kg/h] mismo que para el reactor 2. La productividad es en g de polietileno por g de catalizador.

Ejemplos	1	2
Primer reactor		
Tibal (ppm)	511	462
C2- (kg/h)	21	22
C6- (cc/h)	1,6	1,6
H2 (NI/h)	2,2	2,2
Tiempo de res. (min)	61,2	60,6
C2- (% en peso) en el gas de descarga	0,58	0,59
Segundo reactor		
Tibal (ppm)	0	345
C2- (Kg/h)	24	25
H2 (NI/h)	1050	900
Tiempo de residencia (min)	32,4	32,4
C2- (% en peso) en el gas de descarga	3,19	2,94
H2 (% en volumen) en el gas de descarga	2,17	1,63
Producto final		

(continuación)

Ejemplos	1	2
MI5 (g/10´)	0,53	0,47
HLMI (g/10´)	15,4	13,4
Densidad (g/cc)	0,9478	0,9471
Productividad & actividad		
Productividad (g/g)	9080	9796
Actividad Rx1 (g/g/% h C2)	7641	8104
Actividad Rx2 (g/g/% h C2)	2623	3134

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de polímeros de etileno que usa un número de reactores situados en serie que comprende las etapas en las cuales

- 5 a) se introducen etileno, un diluyente, un catalizador, un co-catalizador y de manera opcional co-monómeros e hidrógeno en el interior de un primer reactor,
- b) la polimerización de etileno y de manera opcional de co-monómeros se lleva a cabo en la mezcla de reacción de dicho primer reactor para preparar los polímeros de etileno,
- c) se descarga la mezcla de reacción desde dicho primer reactor,
- 10 d) se introducen dicha mezcla de reacción y etileno nuevo y de manera opcional co-monómeros e hidrógeno en el interior del reactor consecutivo para preparar polímeros de etileno adicionales,
- e) se descarga dicha mezcla de reacción desde dicho reactor consecutivo y se introduce en otro reactor consecutivo, si es que existe, con etileno nuevo y de manera opcional co-monómeros e hidrógeno para preparar polímeros de etileno adicionales, y se repiten las etapas c) y d) hasta el último reactor de la serie,
- 15 f) se descarga la mezcla de reacción desde el último reactor de la serie y se recuperan los polímeros de etileno,

en el que,

se inyecta un co-catalizador adicional en al menos un reactor posterior de la serie, de manera que la concentración de co-catalizador a inyectar en al menos uno de los reactores posteriores, y basándose en el diluyente nuevo inyectado en dicho reactor, se encuentra entre 0,1X y X, siendo X la concentración de co-catalizador inyectado en el primer reactor basado en el diluyente nuevo inyectado en el primer reactor.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que únicamente hay dos reactores en la serie.

3. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el menos uno de los reactores de la serie es un reactor de bucle.

4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que todos los reactores son reactores de bucle.

25 5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la polimerización en todos los reactores de la serie se lleva a cabo en condiciones de pasta líquida.

6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que los polímeros de etileno consisten en partículas sólidas y se encuentran en suspensión en un diluyente.

7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el diluyente es un diluyente inerte.

30 8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, en el que los contenidos de la pasta líquida de los reactores se hacen circular de forma continua con una bomba con el fin de mantener una suspensión eficaz de las partículas sólidas poliméricas en el diluyente líquido.

9. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, en el que los reactores son reactores de líquido de bucle completo.