



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 339 040**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

B01J 8/20 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

C08F 2/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05804321 .7**

96 Fecha de presentación : **22.11.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1814921**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.08.2007**

54

Título: **Procedimiento de polimerización en fase de suspensión espesa.**

30

Prioridad: **26.11.2004 GB 0426059**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.05.2010

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.05.2010

73

Titular/es: **INEOS Manufacturing Belgium N.V.**
Scheldelaan 482
2040 Antwerpen, BE

72

Inventor/es: **Lee, Stephen, Kevin;**
Marissal, Daniel y
Walworth, Brent, R.

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 339 040 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de polimerización en fase de suspensión espesa.

5 La presente invención se refiere a la polimerización de olefinas en reactores de tipo bucle en fase de suspensión espesa.

Es bien conocida la polimerización de olefinas en fase de suspensión espesa en donde un monómero olefínico y opcionalmente un comonómero olefínico se polimerizan en presencia de un catalizador en un diluyente en el cual el producto polimérico sólido es suspendido y transportado.

Esta invención se refiere concretamente a la polimerización en un reactor de tipo bucle en donde la suspensión espesa se hace circular por el reactor habitualmente por medio de una bomba o agitador. Los reactores de tipo bucle llenos de líquido son particularmente bien conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en las Patentes US Nos. 3.152.872, 3.242.150 y 4.613.484.

La polimerización se efectúa normalmente a temperaturas del orden de 50-125°C ya presiones del orden de 1-100 bares absolutos. El catalizador usado puede ser cualquier catalizador habitualmente empleado para la polimerización de olefinas, tales como catalizadores de óxido de cromo, catalizadores Ziegler-Natta o catalizadores de tipo metaloceno. La suspensión espesa de producto que comprende polímero y diluyente, y en la mayoría de los casos catalizador, monómero olefínico y comonómero, se puede descargar de manera intermitente o continua, empleando opcionalmente dispositivos de concentración tales como hidrociclones o columnas de sedimentación para reducir al mínimo la cantidad de fluidos extraídos con el polímero.

El reactor de tipo 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 disipa habitualmente empleando intercambio indirecto con un medio de enfriamiento, preferentemente agua, en camisas que rodean al menos parte del reactor tubular de tipo bucle. El volumen del reactor de tipo bucle puede variar pero normalmente es del orden de 20 a 120 m³; los reactores de tipo bucle de la presente invención son de este tipo genérico.

En el transcurso de los años han aumentado de manera constante las capacidades máximas de las plantas a escala comercial. La cada vez mayor experiencia operativa durante las últimas décadas ha llevado a que se trabaje, en los bucles de reacción, con concentraciones de suspensión espesa y monómero cada vez más altas. El incremento en las concentraciones de suspensión espesa se ha logrado normalmente con el uso de mayores velocidades de circulación conseguidas, por ejemplo, mediante una mayor carga de la bomba de circulación del reactor o mediante el uso de múltiples bombas de circulación, tal como se ilustra en EP 432555 y EP 891990. El incremento de la carga de sólidos es conveniente para aumentar el tiempo de residencia en el reactor para un volumen fijo del reactor y también para reducir el tratamiento del diluyente aguas abajo y las necesidades de reciclado. Sin embargo, el requisito de una velocidad y carga incrementadas del bucle ha conducido al incremento de los tamaños y complejidad del diseño de las bombas y a consumos de energía a medida que aumenta la concentración de suspensión espesa. Esto presenta implicaciones de costes tanto de capital como operativos.

Históricamente, la velocidad de circulación en el bucle de reacción se ha hecho que normalmente sea la máxima para asegurar el mantenimiento de una buena distribución térmica, composicional y de partículas de un lado a otro de la sección transversal del reactor, en particular para evitar la sedimentación de sólidos, características de flujo estable o excesivas concentraciones de sólidos en la pared tubular en lugar de ser reducida para minimizar la caída de presión/energía en el bucle de polimerización.

Una distribución inadecuada de la sección transversal podría conducir a un mayor ensuciamiento, a una menor transferencia de calor y a una menor productividad y homogeneidad del polímero. La construcción y puesta en servicio de nuevas plantas comerciales resulta muy costoso y, por tanto, se buscan nuevos diseños para evitar o reducir al mínimo los cambios en los parámetros operativos que se considera aumentan el riesgo para conseguir una operación con pleno éxito de la nueva unidad.

De acuerdo con la presente invención se proporciona un procedimiento que comprende polimerizar, en un reactor de tipo bucle de una construcción tubular continua, un monómero olefínico opcionalmente junto con un comonómero olefínico en presencia de un catalizador de polimerización en un diluyente, para producir una suspensión espesa que comprende polímero olefínico sólido en partículas y el diluyente, en donde el diámetro interno medio de por lo menos el 50% de la longitud total del reactor es de al menos 700 mm y la concentración de sólidos en el reactor es de al menos 20% en volumen.

Una de las ventajas de la presente invención es que se reduce el consumo específico de energía del reactor (es decir, la energía consumida por unidad de peso de polímero producido), mientras se mantiene un tiempo de residencia determinado en el reactor y se evita el ensuciamiento inaceptable del reactor. La invención resulta especialmente ventajosa cuando se desea diseñar y operar una planta con altas cargas de sólidos y cuando previamente se ha considerado necesario utilizar, lo que ahora se ha comprobado, velocidades de circulación en el bucle excesivamente elevadas.

ES 2 339 040 T3

Esta invención se refiere a un método y aparato para la polimerización continua de olefinas, preferentemente α -monoolefinas, en una zona de reacción tubular, alargada, en bucle cerrado. La olefina u olefinas se añaden de manera continua a, y se ponen en contacto con, un catalizador en un hidrocarburo diluyente. El monómero o los monómeros polimerizan para formar una suspensión espesa de polímero sólido en partículas suspendido en el medio de polimerización o diluyente.

Habitualmente, en el procedimiento de polimerización de polietileno en suspensión espesa, esta última comprenderá, en el reactor, el polímero en partículas, el hidrocarburo o hidrocarburos diluyentes, el comonómero o comonómeros, catalizador, terminadores de cadena tal como hidrógeno y otros aditivos en el reactor. En particular, la suspensión espesa comprenderá 20-75, preferentemente 30-70% en peso basado en el peso total de la suspensión espesa del polímero en partículas, y 80-25, preferentemente 70-30% en peso basado en el peso total de la suspensión espesa de medio de suspensión, en donde el medio de suspensión es la suma de todos los componentes fluidos en el reactor y comprenderá el diluyente, 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 constituirá normalmente el 2-20, preferentemente 4-10% en peso del peso total de la suspensión espesa.

La suspensión espesa se bombea alrededor del sistema de reacción en bucle sinfín de un recorrido relativamente uniforme a velocidades del fluido suficientes para (i) mantener el polímero en suspensión en la suspensión espesa y (ii) para mantener gradientes aceptables de concentración en sección transversal y de carga de sólidos.

Se ha comprobado ahora que, para altas cargas de sólidos, las distribuciones de la concentración de suspensión espesa en sección transversal (como se pone de manifiesto por el ensuciamiento, las variaciones de flujo y/o la transferencia de calor), se pueden mantener dentro de límites operativos aceptables, aumentando al mismo tiempo el diámetro interno del reactor tubular por encima de aquél que es considerado tradicionalmente como operativamente fiable. Esto va en contra de lo que el experto en la materia creía que era el caso a la luz de las condiciones de procesado convencionales en donde el diámetro interno del reactor no es mayor de 600 mm y habitualmente es de alrededor de 500 mm.

La concentración de sólidos en la suspensión espesa del reactor estará normalmente por encima de 20% en volumen, con preferencia alrededor de 30% en volumen, por ejemplo 20-40% en volumen, preferentemente 25-35% en volumen, en donde el % en volumen es [(volumen total de la suspensión espesa - volumen del medio de suspensión)/(volumen total de la suspensión espesa)] x 100. La concentración de sólidos, medida como el porcentaje en peso que es equivalente al medido 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, es preferible que la concentración de sólidos se encuentren por encima de 40% en peso, por ejemplo en el intervalo de 40-60, preferentemente 45-55% en peso, basado en el peso total de la suspensión espesa.

Una característica de la presente invención es que la operación del procedimiento se puede efectuar en reactores de diámetro más grande que los tradicionalmente usados en la polimerización en suspensión espesa, sin que surjan problemas importantes, en particular del ensuciamiento en las paredes del reactor. Por ejemplo, se pueden emplear reactores que tienen diámetros internos por encima de 700 mm, en particular por encima de 750, por ejemplo por encima de 850, preferentemente entre 700 y 800 mm, cuando esto ha sido históricamente un problema importante. Es preferible que más del 50%, en particular más del 70%, por ejemplo más del 85% de la longitud total del reactor tenga un diámetro interno por encima de 700 mm, en particular por encima de 750 mm, por ejemplo entre 700 y 800 mm. Por tanto, una ventaja particular de esta invención es que pueden usarse altas concentraciones de suspensión espesa a velocidades de circulación relativamente bajas y diámetros del bucle del reactor relativamente altos. Otra modalidad de la presente invención consiste en un procedimiento que comprende polimerizar, en un reactor de tipo bucle, un monómero olefínico opcionalmente junto con un comonómero olefínico, en presencia de un catalizador de polimerización en un diluyente, para producir una suspensión espesa que comprende polímero olefínico sólido en partículas y el diluyente, en donde el índice de Froude se mantiene en o por debajo de 20, preferentemente en 3-10, y el diámetro interno del reactor es del orden de 700-800 mm.

El índice de Froude se mantiene por debajo de 30, por ejemplo en el intervalo de 20 a 1, preferentemente en el intervalo de 15 a 2, más preferentemente en el intervalo de 10 a 3. El índice de Froude es un parámetro adimensional indicativo del equilibrio entre las tendencias de suspensión y sedimentación de partículas en una suspensión espesa. El mismo aporta una medida relativa del proceso de transferencia de cantidad de movimiento hacia la pared tubular desde las partículas en comparación con el fluido. Los valores más bajos del índice de Froude son indicativos de interacciones más fuertes partícula-pared (con respecto a fluido-pared). El índice de Froude (Fr) se define como $v^2/(g(s-1)D)$ en donde v es la velocidad media de la suspensión espesa, g es la constante gravitacional, s es la densidad específica del sólido en el diluyente y D es el diámetro interno del tubo. La densidad específica del polímero sólido, que es la relación de la densidad del polímero a la densidad del agua, está basada en la densidad en estado recogido del polímero desgasificado después de ser sustancialmente desvolatilizado e inmediatamente antes de cualquier extrusión, tal como se mide empleando el método ISO1183A.

Se ha comprobado que se pueden diseñar y operar reactores a una caída de presión específica tanto por unidad de longitud del reactor como por masa de polímero, y ello a una caída de presión total para el bucle menor que aquella que

ES 2 339 040 T3

se creía como necesaria, particularmente a elevadas cargas de sólidos y/o grandes diámetros del reactor. Esta invención permite caídas de presión totales en el bucle menores de 1,3 bares, en particular menores de 1 bar, incluso para tasas de producción de polímero por encima de 25, incluso por encima de 45 toneladas por hora. Es posible utilizar una o más bombas en el bucle, preferentemente en una o más secciones horizontales; estas pueden estar situadas en la misma sección horizontal o en secciones diferentes. La bomba o las bombas pueden ser del mismo diámetro o de un diámetro más grande o más pequeño, preferentemente del mismo diámetro que el diámetro interno de la sección del reactor en donde están situadas la bomba o las bombas. Es preferible utilizar una sola bomba y una característica de la presente invención es que las necesidades respecto al número y potencia de la bomba o bombas resultan menos onerosas que en el caso de los procedimientos convencionales.

El tamaño del reactor es normalmente superior a 20 m³, en particular superior a 50 m³, por ejemplo de 75-200 m³, preferentemente del orden de 100-175 m³.

El uso de reactores de mayor diámetro interno, como se ha indicado aquí anteriormente, permite construir reactores que tienen, por ejemplo volúmenes mayores de 80 m³, con una relación de longitud a diámetro interno del reactor menor de 500, preferentemente menor de 400, más preferentemente menor de 250. La reducción de la relación de la longitud al diámetro interno del reactor reduce al mínimo los gradientes composicionales alrededor del bucle de reacción y permite conseguir tasas de producción mayores de 25 toneladas (por reactor) por hora con solo un único punto de introducción para cada reactivo alrededor del bucle de reacción. Alternativamente, es posible exponer múltiples entradas en el reactor de tipo bucle para los reactantes (por ejemplo, olefinas), catalizador u otros aditivos.

La presión empleada en el bucle será suficiente para mantener el sistema de reacción "lleno de líquido", es decir, prácticamente sin fase gaseosa. Las presiones típicas utilizadas son de 1 a 100 bares absolutos, con preferencia de 30 a 50 bares absolutos. En la polimerización de etileno, la presión parcial de etileno será habitualmente del orden de 0,1 a 5 MPa, con preferencia de 0,2 a 2 MPa y más particularmente de 0,4 a 1,5 MPa. Las temperaturas seleccionadas son tales que prácticamente la totalidad del polímero producido se encuentra esencialmente (i) en una forma sólida en partículas no adherentes y no aglomerantes y (ii) es insoluble en el diluyente. La temperatura de polimerización depende del hidrocarburo diluyente elegido y del polímero a producir. En la polimerización de etileno, la temperatura se encuentra en general por debajo de 130°C, normalmente entre 50 y 125°C, preferentemente entre 75 y 115°C. Por ejemplo, en la polimerización de etileno en isobutano como diluyente, la presión empleada en el bucle es con preferencia del orden de 30 a 50 bares absolutos, la presión parcial de etileno es con preferencia de 0,2 a 2 MPa y la temperatura de polimerización es del orden de 75 a 115°C. El rendimiento en espacio-tiempo, consistente en la tasa de producción de polímero por unidad de volumen del reactor en bucle, para el procedimiento de la presente invención, es del orden de 0,1 a 0,4, preferentemente de 0,2 a 0,35 toneladas/hora/m³.

El procedimiento de acuerdo con la invención se aplica a la preparación de composiciones que contienen polímeros olefínicos (preferentemente etileno) que pueden comprender uno o más homo-polímeros olefínicos y/o uno o más copolímeros. Resulta particularmente adecuado en la preparación de polímeros de etileno y polímeros de propileno. Los copolímeros de etileno comprenden generalmente una alfa-olefina en una cantidad variable que puede alcanzar el 12% en peso, preferentemente de 0,5 a 6% en peso, por ejemplo alrededor de 1% en peso.

Los monómeros de alfa-mono-olefinas generalmente utilizados en dichas reacciones son una o más 1-olefinas que tienen hasta 8 átomos de carbono por molécula y ninguna ramificación más acerca del doble enlace que la posición 4. 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. Para la copolimerización de etileno, comonómeros particularmente preferidos son buteno-1, penteno-1 y hexeno-1.

Diluyentes típicos empleados en dichas reacciones incluyen hidrocarburos que tienen de 2 a 12, preferentemente 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 o ciclohexano o sus mezclas. En el caso de la polimerización de etileno, el diluyente es en general inerte con respecto al catalizador, cocatalizador y polímero producido (tal como hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos líquidos), a una temperatura tal que al menos el 50% (preferentemente al menos el 70%) del polímero formado es insoluble en el mismo. El isobutano es particularmente preferido como diluyente para la polimerización de etileno.

Las condiciones operativas pueden ser también tales que los monómeros (por ejemplo, etileno, propileno) actúan como diluyente como ocurre en los así llamados procesos de polimerización en masa. Se ha comprobado que pueden aplicarse límites de concentración de suspensión espesa en porcentaje en volumen independientemente del peso molecular del diluyente y si el diluyente es inerte o reactivo, líquido o supercrítico. Como diluyente para la polimerización de propileno se prefiere en particular el monómero de propileno.

En la técnica se conocen métodos de regulación del peso molecular. Cuando se emplean catalizadores de Ziegler-Natta, metalocénicos y del tipo de metales de transición con ligandos tridentados, se emplea preferentemente hidrógeno, dando lugar una presión de hidrógeno más elevada a un peso molecular medio más bajo. Cuando se emplean catalizadores del tipo cromo, se emplea preferentemente la temperatura de polimerización para regular el peso molecular.

ES 2 339 040 T3

En plantas comerciales, el polímero en partículas se separa del diluyente de tal manera que el diluyente no queda expuesto a contaminación, con el fin de permitir el reciclado del diluyente a la zona de polimerización con una purificación mínima, si es que existe. La separación del polímero en partículas producido por el procedimiento de la presente invención del diluyente se puede efectuar normalmente por cualquier método conocido en la técnica, por ejemplo, puede implicar o bien (i) el uso de columnas verticales discontinuas de sedimentación, de manera que el flujo de la suspensión espesa de un lado a otro de la abertura de las mismas proporciona una zona en donde las partículas de polímero pueden sedimentar en cierta medida respecto del diluyente, o bien (ii) la extracción continua de producto por vía de uno o más orificios de extracción, cuya posición puede encontrarse en cualquier parte del reactor de tipo bucle pero que preferentemente se encuentran en posición adyacente al extremo aguas abajo de una sección horizontal del bucle. Cualquiera de los orificios de extracción continua tendrán normalmente un diámetro interno de 2-25, preferentemente 4-15, en especial 5-10 cm. Esta invención permite la operación de reactores de polimerización a gran escala con bajas necesidades de recuperación del diluyente. La operación de reactores de diámetro grande con altas concentraciones de sólidos en la suspensión espesa reduce al mínimo la cantidad del diluyente principal extraído del bucle de polimerización. El uso de dispositivos de concentración en la suspensión espesa de polímero extraída, preferentemente hidrociclones (bien uno solo o bien múltiples hidrociclones en paralelo o en serie), acentúa aún más la recuperación de diluyente de un modo eficiente en cuanto a energía puesto que se evita una reducción de presión importante y la vaporización del diluyente recuperado.

Se ha comprobado que la concentración de suspensión espesa en el reactor de tipo bucle se puede optimizar a través del control del tamaño medio de partícula y/o de la distribución del tamaño de partícula del polvo dentro del reactor de tipo bucle. El determinante principal del tamaño medio de partícula del polvo es el tiempo de residencia en el reactor. La distribución del tamaño de partícula del catalizador puede verse afectada por muchos factores, incluyendo la distribución del tamaño de partícula del catalizador alimentado al reactor, la actividad del catalizador inicial y media, la robustez del soporte del catalizador y la susceptibilidad del polvo al fragmentarse bajo las condiciones de reacción. Se pueden emplear dispositivos de separación de sólidos (tal como hidrociclones) en la suspensión espesa extraída del reactor de tipo bucle para facilitar aún más el control del tamaño medio de partícula y de la distribución del tamaño de partícula del polvo en el reactor. La ubicación del punto de extracción para el dispositivo de concentración y el diseño y condiciones operativas del sistema del dispositivo de concentración, preferentemente el bucle o bucles de reciclado del hidrociclón, permite también controlar el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula dentro del reactor. El tamaño medio de partícula se encuentra preferentemente entre 100 y 1.500 micrómetros, con suma preferencia entre 250 y 1.000 micrómetros.

La suspensión espesa de polímero extraída, y preferentemente concentrada, es despresurizada, y opcionalmente calentada, antes de introducirse en un recipiente de vaporización instantánea primaria. La corriente se calienta preferentemente después de la despresurización.

El diluyente y cualesquiera vapores de monómero recuperados en el recipiente de vaporización instantánea primaria, se condensan normalmente, con preferencia sin recompresión y se reutilizan en el proceso de polimerización. Preferentemente, se controla la presión del recipiente de vaporización instantánea primaria para permitir la condensación con un medio de enfriamiento fácilmente disponible (por ejemplo, agua de enfriamiento) de prácticamente la totalidad del vapor instantáneo antes de cualquier recompresión; generalmente, dicha presión en el recipiente de vaporización instantánea primaria será de 4-25, por ejemplo 10-20, preferentemente 15-17 bares absolutos. Los sólidos recuperados del recipiente de vaporización instantánea primaria se pasan preferentemente a un recipiente de vaporización instantánea secundaria para separar volátiles residuales. Alternativamente, la suspensión espesa se puede pasar a un recipiente de vaporización instantánea de presión más baja que la del recipiente primario antes mencionado, de manera que es necesaria la recompresión para condensar el diluyente recuperado. Se prefiere el uso de un recipiente de vaporización instantánea a elevada presión.

El procedimiento de acuerdo con la invención se puede emplear para producir resinas que muestran una densidad específica del orden de 0,890 a 0,930 (baja densidad), de 0,930 a 0,940 (densidad media) o de 0,940 a 0,970 (alta densidad).

El procedimiento de acuerdo con la invención es relevante para todos los sistemas catalíticos de polimerización de olefinas, en particular aquellos elegidos entre los catalizadores de tipo Ziegler, en particular aquellos derivados de titanio, zirconio o vanadio, y entre catalizadores de óxido de bromo soportados sobre sílice térmicamente activada o sobre un soporte inorgánico, y entre catalizadores del tipo metaloceno, siendo el metaloceno un derivado de ciclopentadienilo de un metal de transición, en particular de titanio o zirconio.

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 de un 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 del tipo metaloceno pueden ser metalocenos activados bien por un alumoxano o bien por un agente ionizante tal como se describe, por ejemplo, en la Solicitud de Patente EP-500.944-A1 (Mitsui Toatsu Chemicals).

ES 2 339 040 T3

Los catalizadores de tipo Ziegler son los más preferidos. Entre estos, 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:

5 de 10 a 30% en peso de metal de transición, con preferencia de 15 a 20% en peso, de 20 a 60% en peso de halógeno, siendo preferidos los valores de 30 a 50% en peso, de 0,5 a 20% en peso de magnesio, normalmente de 1 a 10% en peso, de 0,1 a 10% en peso de aluminio, generalmente de 0,5 a 5% en peso, consistiendo generalmente el resto en elementos que surgen de los productos usados para su preparación, tales como carbono, hidrógeno y oxígeno. El metal de transición y el halógeno son preferentemente titanio y cloro.

10 Las polymerizaciones, en particular aquellas catalizadas con catalizadores Ziegler, se efectúan normalmente en presencia de un cocatalizador. Es posible utilizar cualquier cocatalizador conocido en la técnica, en especial compuestos que comprenden al menos un enlace químico aluminio-carbono, tales como compuestos de organoaluminio opcionalmente halogenados, que pueden comprender oxígeno o un elemento del grupo I de la tabla periódica, y aluminos. Ejemplos particulares serán los compuestos de organoaluminio, trialkilaluminios tal como trietilaluminio, triisopropilaluminios tal como triisopropenilaluminio, mono- y dialcóxidos de aluminio tal como etóxido de dietilaluminio, alquilaluminios mono- y dihalogenados tal como cloruro de dietilaluminio, mono- y dihidruros de alquilaluminio tal como hidruro de dibutilaluminio, y compuestos de organoaluminio que comprenden litio tal como $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Resultan muy adecuados los compuestos de organoaluminio, en especial aquellos que no están halogenados. Son 15 20 especialmente ventajosos el trietilaluminio y el triisobutilaluminio.

Es preferible que el catalizador a base de cromo comprenda un catalizador de óxido de cromo soportado que incluye un soporte que contiene titania, por ejemplo un soporte de sílice y titania compuesta. Un catalizador a base de cromo particularmente preferido puede comprender de 0,5 a 5% en peso de cromo, con preferencia alrededor de 1% en peso de cromo, tal como 0,9% en peso de cromo, basado en el peso del catalizador que contiene cromo. El soporte comprende al menos 2% en peso de titanio, preferentemente alrededor de 2 a 3% en peso de titanio, más preferentemente alrededor de 2,3% en peso de titanio basado en el peso del catalizador que contiene cromo. El catalizador a base de cromo puede tener un área superficial específica de 200 a 700 m^2/g , con preferencia de 400 a 550 m^2/g , y una porosidad en volumen mayor de 2 cm^3/g , preferentemente de 2 a 3 cm^3/g .

30 Los catalizadores de cromo soportados sobre sílice se someten normalmente a una etapa de activación inicial en aire a una temperatura de activación elevada. La temperatura de activación oscila preferentemente entre 500 y 850°C, más preferentemente entre 600 y 750°C.

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

40 En el caso de reactores en serie, un primer reactor de la serie es suministrado con catalizador y cocatalizador además del diluyente y monómero, y cada reactor posterior es suministrado con, al menos monómero, en particular etileno y con la suspensión espesa que procede 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, es posible suministrar un segundo reactor y/o, si resulta adecuado, al menos uno de los siguientes reactores, con catalizador y/o cocatalizador nuevos. Sin embargo, es preferible introducir el catalizador y el cocatalizador exclusivamente al interior de un primer reactor.

45 En el caso en donde la planta comprende más de dos reactores en serie, el polímero de más alto índice de fusión y el polímero de más bajo índice de fusión se pueden producir en dos reactores adyacentes o no adyacentes de la serie. El hidrógeno se mantiene en (i) una baja (o nula) concentración en el reactor o reactores de producción de los componentes de alto peso molecular, por ejemplo porcentajes de hidrógeno que incluyen 0-0,1% en volumen, y en (ii) una concentración muy alta en el reactor o reactores que producen los componentes de bajo peso molecular, por ejemplo porcentajes de hidrógeno de 0,5-2,4% en volumen. Igualmente, los reactores pueden ser operados para producir esencialmente el mismo índice de fusión del polímero en reactores sucesivos.

50 Sin embargo, una sensibilidad particular a operar en reactores de diámetro grande (y gradientes asociados en sección transversal en cuanto a factores composicionales, térmicos o de partículas) ha estado relacionada con la producción de resinas poliméricas en donde se ha dado a conocer que el polímero de resinas de alto o bajo peso molecular conduce a mayores problemas de ensuciamiento. En particular, 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 a bajas concentraciones de sólidos poliméricos en el reactor de tipo bucle. Cuando se producen polímeros de pesos moleculares menores de 50 kDaltons o mayores de 200 kDa (o un índice de fusión por debajo de 0,1 y por encima de 50) en reactores de diámetro grande, se ha descubierto de manera sorprendente que el ensuciamiento disminuye cuando las cargas de sólidos se aumentan a valores por encima de 20% en volumen, en particular por encima de 30% 55 60 en volumen. La presente invención comprende además un reactor de tipo bucle de una construcción tubular continua que tiene al menos 2 secciones horizontales y al menos 2 secciones verticales, en donde el diámetro interno de por lo menos el 50% de la longitud total del reactor es de al menos 700 mm.

ES 2 339 040 T3

Ejemplo

En un reactor tubular de tipo bucle cerrado alargado, que tiene un diámetro interno de 765 mm y una capacidad volumétrica de 167,5 m³, se copolimerizó etileno con hexeno-1 a una temperatura de 93°C y una presión de 41 bares absolutos en isobutano como diluyente y empleando un catalizador de cromo, para producir un copolímero que tiene un MI5 de 0,85 g/10 minutos y una densidad de 938 kg/m³. Se mantiene una carga de sólidos esencialmente constante de alrededor de 56% en peso durante un periodo de varios días. La potencia de la bomba de circulación del reactor, medida por el transductor de potencia en el sistema de control del motor de la bomba, y el coeficiente de transferencia de calor, medido mediante el control del flujo de agua de refrigeración y del cambio de la temperatura del agua de refrigeración en comparación con la temperatura del reactor, permanecieron estables, resultando en ningún cambio esencialmente de cualquiera de los parámetros respectivamente e indicando ello que no se produjo ningún ensuciamiento detectable del reactor tal como se pondría de manifiesto por una acumulación de polímero sobre las paredes del reactor, y que el flujo era estable y estaba bien distribuido como se puso de manifiesto por las lecturas estables de la potencia de la bomba.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento que comprende polimerizar, en un reactor de tipo bucle de una construcción tubular continua, un monómero olefínico opcionalmente junto con un comonómero olefínico en presencia de un catalizador de polimerización en un diluyente, para producir una suspensión espesa que comprende polímero olefínico sólido en partículas y el diluyente, en donde el diámetro interno de por lo menos el 50% de la longitud total del reactor es de al menos 700 mm, la concentración de sólidos en el reactor es de al menos 20% en volumen y el índice de Fraude se mantiene por debajo de 30.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la concentración de sólidos en el reactor es del orden de 25-35% en volumen.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde el diámetro interno de por lo menos el 50% de la longitud total del reactor es mayor de 750 mm.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el diámetro interno de por lo menos el 70% de la longitud total del reactor es mayor de 700 mm.
- 25 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en donde el diámetro interno de por lo menos el 85% de la longitud total del reactor es mayor de 700 mm.
- 30 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el rendimiento en espacio-tiempo es del orden de 0,2-0,35 ton/hora/m³.
- 35 7. Reactor de tipo bucle de una construcción tubular continua que tiene al menos 2 secciones horizontales y al menos 2 secciones verticales, en donde el diámetro interno de por lo menos el 50% de la longitud total del reactor es de al menos 700 mm y la relación de la longitud del reactor al diámetro interno del mismo es menor de 500.
- 40 8. Reactor de tipo bucle según la reivindicación 7, en donde el diámetro interno de por lo menos el 50% de la longitud total del reactor es mayor de 750 mm.
- 45 9. Reactor de tipo bucle según la reivindicación 7, en donde el diámetro interno de por lo menos el 70% de la longitud total del reactor es de al menos 700 mm.
- 50 10. Reactor de tipo bucle según la reivindicación 7, en donde el diámetro interno de por lo menos el 85% de la longitud total del reactor es de al menos 700 mm.
- 55 11. Reactor de tipo bucle según la reivindicación 7, en donde la relación de la longitud al diámetro interno del reactor es menor de 250.
- 60 12. Reactor de tipo bucle según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en donde el tamaño del reactor es mayor de 20 m³.
- 65 13. Reactor de tipo bucle según la reivindicación 12, en donde el tamaño del reactor es de 100-175 m³.