

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 808 205**

51 Int. Cl.:

C08F 2/01 (2006.01)

C08F 2/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.06.2016 PCT/US2016/039186**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2016 WO16210235**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2016 E 16738287 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2020 EP 3313895**

54 Título: **Proceso de polimerización por radicales libres a alta presión con control flexible de la distribución de peso molecular**

30 Prioridad:

25.06.2015 US 201562184451 P

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

25.02.2021

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (50.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US y
DOW BRASIL SUDESTE INDUSTIRAL LTDA.
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**BERBEE, OTTO, J.;
HOSMAN, CORNELIS, JF;
GONCALVES, SERGIO, E. y
HINRICHS, STEFAN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 808 205 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 por radicales libres a alta presión con control flexible de la distribución de peso molecular

Antecedentes de la invención

5 Los polímeros producidos mediante la tecnología a alta presión por radicales libres tienen amplias gamas de aplicaciones, por ejemplo, el envasado de alimentos, el recubrimiento con película soplada y fundida y por extrusión. Las propiedades del polímero están diseñadas para las aplicaciones específicas. Por ejemplo, los materiales de polímero en las aplicaciones de recubrimiento con película, espuma y por extrusión requieren una distribución de peso molecular que varía de estrecha a muy amplia, una resistencia de fundición y/o una elasticidad de fundición que varían de baja a alta, mientras que, en las aplicaciones de película han de mantener una buena óptica. Además, los polímeros (LDPE y copolímeros a alta presión) producidos mediante la tecnología a alta presión por radicales libres se usan cada vez más para mejorar la procesabilidad de los polímeros de polietileno de densidad baja lineales (LLDPE en inglés) preparados mediante catalizadores de coordinación. Típicamente, el LLDPE carece de resistencia de fundición debido al bajo nivel o la ausencia de ramificación de cadena larga y resulta difícil de extruir. Mediante la combinación en el LDPE, la procesabilidad y la velocidad de la línea en la aplicación se pueden mejorar significativamente y la fabricación se puede producir con una economía mejorada.

Se sabe bien que el polietileno de densidad baja (LDPE en inglés) convencional se produce con una tecnología a alta presión (por ejemplo, de 160 MPa a 400 MPa), ya sea en reactores de autoclave y/o tubulares. Los sistemas iniciadores, conocidos como agentes de radicales libres, típicamente se inyectan en múltiples puntos a lo largo del reactor, creando, por tanto, un sistema de múltiples zonas de reacción. La polimerización normalmente tiene lugar mediante la alimentación del(de los) sistema(s) iniciador(es) de radicales libres a temperaturas en el intervalo de 130 °C a 360 °C. Además, se usa un agente de transferencia de cadena (CTA en inglés) para controlar las características moleculares del producto de polímero. Se sabe que la alimentación preferiblemente de "CTA de reposición" a una corriente de alimentación (delantera) de entrada de etileno o a una corriente de alimentación de etileno lateral estrechará o ampliará, respectivamente, la distribución de peso molecular (MWD en inglés) de los productos de polímero, véase el documento USP 3.654.253. Debido al nivel/o la actividad de conversión relativamente bajos de los CTA usados comúnmente, una cantidad significativa del CTA que se alimenta al reactor se recicla de vuelta al sistema de reactor de polimerización, en donde el CTA se distribuye proporcionalmente en todas las alimentaciones de etileno hacia el reactor. El "CTA de reposición" se añade a las corrientes de alimentación de reactor para mantener el nivel correcto de CTA en la polimerización, necesario para controlar el índice de fundición del producto. La cantidad de "flujo de CTA de reposición", que depende del nivel de conversión de CTA en el reactor y otras pérdidas, tales como la purga, el CTA residual en el producto y/o la condensación en las secciones de reciclado y compresor, típicamente varía del 1 al 20 por ciento de la cantidad total de CTA añadido a la polimerización. La localización de la alimentación del "CTA de reposición" se puede usar para variar la relación de concentración de "la concentración de CTA en la corriente de alimentación de etileno delantera" frente a "el CTA en la/s corriente/s de alimentación de etileno lateral/es". Por otra parte, se añade "etileno de reposición" a un reactor para compensar el etileno convertido y perdido (a través de la purga, etc.). Típicamente, el etileno de reposición se añade a través de las corrientes de alimentación a la succión (entrada) del sistema de hipercompresor (secundario) después de hacerse pasar a un sistema de compresor elevador y/o uno primario. Los métodos convencionales de alimentación de CTA usando el compresor primario y/o elevador dan como resultado una variación limitada de la concentración de CTA en las corrientes de alimentación de reactor y estas variaciones están especialmente limitadas con CTA de actividad baja (por ejemplo, véase la publicación estadounidense n.º 2003/01 14607).

El documento DD 276 598 A3 (traducción al inglés) describe un proceso para el ajuste y la regulación de las corrientes de gas de entrada para reactores tubulares de múltiples zonas, con al menos dos corrientes de entrada laterales, para la producción de polímeros de etileno, mediante la polimerización en bloque de radicales libres y en presencia de 10 a 50 ppm de oxígeno, como iniciador de polimerización. También se describe una ventilación de dos etapas de la mezcla de reacción en un separador de producto a presión intermedia y en un separador de producto a baja presión y una separación del polímero y el retorno del gas de reacción sin reaccionar al ciclo. Se añaden un regulador de cadena y etileno de reposición al gas de retorno a baja presión. La corriente de gas resultante se divide en dos corrientes de gas, en una relación de 2:1 a 1:4, y a una de las corrientes de gas se añade oxígeno, en una cantidad de 50 a 500 ppm, y las dos corrientes de gas se comprimen por separado hasta la presión intermedia. La distribución del oxígeno y el CTA está vinculada entre sí, por lo que la distribución de CTA sobre las zonas de reacción no puede controlarse de manera independiente y separarse del control de temperatura máxima en las zonas de reacción.

La publicación estadounidense n.º 2010/060244 describe un proceso para preparar productos de LDPE mediante la inyección de CTA de reposición en múltiples posiciones del reactor en el que la relación del agente de transferencia de cadena en la primera zona de reacción con respecto a la ⁱésima zona de reacción (Z_1/Z_i) siempre es de menos de 1. La publicación estadounidense n.º 2011/052525 describe un proceso para preparar productos de LDPE mediante la inyección de CTA de reposición en múltiples posiciones a lo largo de la corriente descendente del reactor en el que la relación del agente de transferencia de cadena en la primera zona de reacción con respecto a la ⁱésima zona de reacción (Z_1/Z_i) siempre es mayor de 1. La publicación estadounidense n.º 2012/059469 indica diferentes configuraciones de reactor de polietileno a alta presión donde el etileno (reposición y flujo de reciclado del separador a baja presión) se alinea en diferentes zonas de reacción. La publicación describe que diferentes alineaciones para diversas

configuraciones de reactor dan como resultado valores de Z_1/Z_i discretos.

La publicación WO 2012/117039 describe un proceso para la preparación de polietileno en presencia de iniciador de radicales libres y agente de transferencia de cadena (CTA), en donde la mayor parte del etileno de reposición se alimenta a la parte delantera del reactor para mantener la concentración de CTA en la primera zona de reacción a menos del 70 % de la concentración de CTA más alta de otras zonas de reacción. Esta también describe una concentración de CTA de cero en la primera zona de reacción en donde la mayor parte del CTA de reposición completo, así como los flujos de separador a alta y baja presión se reciclan a las siguientes zonas de reacción (o a la parte lateral del reactor).

La técnica citada anteriormente de influir en la MWD mediante la variación de la concentración de CTA a lo largo del reactor da como resultado una variación limitada, cuando esta se logra mediante la distribución del CTA de reposición, o distribuciones discretas o distribuciones en intervalos estrechos discretos, cuando se usan diferentes alineaciones de etileno de reposición.

Los procesos de polimerización convencionales del estado de la técnica son muy limitados en términos de preparación de productos de polímero con un amplio intervalo de distribuciones moleculares y un amplio intervalo de resistencias de fundición en un índice de fundición dado. Se indica que los productos de MWD estrecha se preparan típicamente a temperaturas de polimerización reducidas y, por lo tanto, niveles de conversión reducidos, lo que indica, claramente, productos más caros. Por lo tanto, resulta importante desarrollar nuevos procesos de polimerización, mediante los que las concentraciones de CTA en el reactor puedan variar ampliamente y, lo más preferiblemente, independientemente del nivel o la actividad de conversión del sistema de CTA seleccionado y que puedan generar polímeros basados en etileno a altos niveles de conversión con un amplio intervalo de distribuciones de peso molecular (MWD) y/o un amplio intervalo de elasticidad de fundición y G' , en un índice de fundición dado. Existe la necesidad de producir, en las mismas condiciones de temperatura y presión de reactor, polímeros de MWD amplia así como estrecha a niveles de conversión altos. Además, existe la necesidad de controlar la MWD y la elasticidad de fundición de resinas de polímero específicas sin modificar las condiciones de reactor, como las temperaturas de polimerización y la presión de entrada, y crear efectos secundarios en las propiedades de producto, como la ramificación de cadena corta y la formación de insaturación. También existe la necesidad de desarrollar un sistema de control para el control del impacto de la distribución de etileno de reposición y/o la distribución de CTA de reposición en las propiedades de polímero. Estas necesidades se describen, a continuación, en la invención.

Compendio de la invención

La presente invención se refiere a un proceso de polimerización a alta presión para formar un polímero basado en etileno, comprendiendo el proceso al menos la siguiente etapa:

polimerizar una mezcla de reacción que comprende etileno, usando una configuración de reactor que comprende (A) al menos dos zonas de reacción, una primera zona de reacción (zona de reacción 1) y una zona de reacción i (zona de reacción i donde $i \geq 2$), (B) al menos dos corrientes de alimentación de etileno, comprendiendo cada corriente de alimentación un porcentaje del etileno de reposición total alimentado al proceso de polimerización, en el que se envía una primera corriente de alimentación de etileno a la zona de reacción 1 y se envía una segunda corriente de alimentación de etileno a la zona de reacción i , y (C) un sistema de control para controlar el porcentaje del etileno de reposición total en la corriente de alimentación de etileno enviada a la zona de reacción 1 y el porcentaje del etileno de reposición total en la corriente de alimentación de etileno enviada a la zona de reacción i ;

en donde cada una de las primera y segunda corrientes de alimentación de etileno comprende, además, un porcentaje del total de al menos un sistema de reposición de CTA alimentado al proceso de polimerización a alta presión, en donde el al menos un sistema de reposición de CTA comprende al menos un CTA,

en donde la configuración de reactor comprende, además, al menos un analizador para la medición de la concentración del al menos un CTA de una de las primera y segunda corrientes de alimentación de etileno de la configuración de reactor o la determinación de una propiedad del polímero basado en etileno producido mediante el proceso de polimerización a alta presión, en donde la propiedad del polímero basado en etileno se selecciona del grupo que consiste en resistencia de fundición, elasticidad de fundición y propiedades reológicas.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de flujo del proceso de la polimerización a alta presión comparativa.

La Figura 2 es un diagrama de flujo del proceso donde todo el etileno de reposición se alimenta a la parte delantera del reactor (zona de reacción 1).

La Figura 3 es un diagrama de flujo del proceso donde todo el etileno de reposición se alimenta a la parte lateral del reactor (zona de reacción i).

La Figura 4 es un diagrama de flujo del proceso de extremo comparativo donde todo el etileno de reposición se alimenta a la parte lateral y todo el CTA se alimenta a la parte delantera.

La Figura 5 es un diagrama de flujo del proceso de extremo comparativo donde todo el etileno de reposición se alimenta a la parte delantera y todo el CTA se alimenta a la parte lateral.

La Figura 6 es un diagrama de flujo del proceso comparativo de la distribución de flujo de reciclado a alta presión sobre la parte delantera del reactor.

- 5 La Figura 7 es un diagrama de flujo del proceso de la invención del control flexible de las MWD a través de la distribución de etileno de reposición.

La Figura 8 es un gráfico que muestra la influencia del valor de Cs en las relaciones de Z1/Zi para la polimerización a alta presión con una distribución máxima de etileno de reposición y/o CTA de reposición.

- 10 La Figura 9 es un gráfico que muestra el espacio de operación de la invención en las relaciones de Z1/Zi mediante la aplicación de diferentes distribuciones de etileno de reposición y CTA de reposición.

La Figura 10 es un gráfico que muestra el ejemplo de control de la distribución de etileno de reposición a la 1ª zona de reacción en función del coeficiente de flujo en un sistema de válvula de control.

La Figura 11 es un gráfico que muestra otro ejemplo de control de la distribución de etileno de reposición sobre las 1ªs zonas de reacción.

- 15 La Figura 12 es el diagrama de flujo del proceso del Extremo comparativo 17 (parte delantera de PA) de la polimerización real.

La Figura 13 es el diagrama de flujo del proceso del Extremo comparativo 18 (parte lateral de PA) de la polimerización real.

La Figura 14 es un gráfico que muestra las curvas de MWD usando métodos de GPC convencionales.

20 **Descripción de realizaciones de la invención**

La invención proporciona un proceso para el control de las propiedades de polímero, en particular, las propiedades reológicas, tales como elasticidad de fundición, G' y resistencia de fundición, a través de la distribución de CTA, al tiempo que se mantienen todas las demás condiciones de reactor (temperaturas de pico, temperatura inicial de la zona 1 y presión de entrada). La elasticidad de fundición, la resistencia de fundición y/o las propiedades reológicas son, cada una, un indicador de la MWD o, viceversa, están influidas por la MWD.

- 25 La invención proporciona un proceso de polimerización a alta presión para formar un polímero basado en etileno, comprendiendo el proceso al menos la siguiente etapa:

polimerizar una mezcla de reacción que comprende etileno, usando una configuración de reactor que comprende (A) al menos dos zonas de reacción, una primera zona de reacción (zona de reacción 1) y una zona de reacción i (zona de reacción i donde $i \geq 2$), (B) al menos dos corrientes de alimentación de etileno, comprendiendo cada corriente de alimentación un porcentaje del etileno de reposición total alimentado al proceso de polimerización, en el que se envía una primera corriente de alimentación de etileno a la zona de reacción 1 y se envía una segunda corriente de alimentación de etileno a la zona de reacción i, y (C) un sistema de control para controlar el porcentaje del etileno de reposición total en la corriente de alimentación de etileno enviada a la zona de reacción 1 y el porcentaje del etileno de reposición total en la corriente de alimentación de etileno enviada a la zona de reacción i;

- 30 en donde cada una de las primera y segunda corrientes de alimentación de etileno comprende, además, un porcentaje del total de al menos un sistema de reposición de CTA alimentado al proceso de polimerización a alta presión, en donde el al menos un sistema de reposición de CTA comprende al menos un CTA,

en donde la configuración de reactor comprende, además, al menos un analizador para la medición de la concentración del al menos un CTA de una de las primera y segunda corrientes de alimentación de etileno de la configuración de reactor o la determinación de una propiedad del polímero basado en etileno producido mediante el proceso de polimerización a alta presión, en donde la propiedad del polímero basado en etileno se selecciona del grupo que consiste en resistencia de fundición, elasticidad de fundición y propiedades reológicas.

- 40 Un proceso de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones, como se describe en la presente memoria.

En una realización, la configuración de reactor comprende al menos un reactor tubular.

En una realización, la configuración de reactor comprende al menos un reactor de autoclave.

En una realización, la configuración de reactor comprende al menos un reactor tubular y al menos un reactor de autoclave.

- 50 En una realización, la configuración de reactor no incluye un reactor de autoclave.

ES 2 808 205 T3

- En una realización, los únicos reactores en la configuración de reactor son reactores tubulares.
- En una realización, la primera zona de reacción es una zona de reacción tubular.
- En una realización, cada zona de reacción es una zona de reacción tubular.
- En una realización, la primera zona de reacción es una zona de reacción de autoclave.
- 5 En una realización, i es mayor que o igual a 3, o 4, o 5, o 10, o 20 o más.
- En una realización, la configuración de reactor comprende al menos un compresor primario y al menos un compresor elevador.
- En una realización, el proceso comprende 2, o 3, o 4, o 5, o 6 o más corrientes de alimentación de etileno.
- 10 En una realización, las primera y segunda corrientes de alimentación de etileno comprenden, cada una, del 1 al 99 por ciento en peso (% en peso), o del 5 al 95 por ciento en peso en peso, o del 10 al 90 % en peso, o del 20 al 80 % en peso, o del 30 al 70 % en peso, o del 35 al 65 % en peso, o del 40 al 60 % en peso o del 45 al 55 % en peso, del etileno total alimentado al proceso de polimerización.
- En una realización, el sistema de control comprende al menos una válvula.
- En una realización, el sistema de control comprende al menos dos válvulas.
- 15 En una realización, la válvula es una válvula de dos vías.
- En una realización, la válvula es una válvula de tres vías.
- En una realización, la válvula es una válvula de múltiples vías con al menos una entrada y al menos dos salidas o al menos dos entradas y al menos dos salidas.
- El sistema de control incluye al menos un analizador.
- 20 En una realización, cada válvula del sistema de control se conecta a al menos un analizador a través de un bucle de realimentación.
- En una realización, cada línea que alimenta una corriente de alimentación de etileno a una zona de reacción incluye una válvula para controlar la cantidad de corriente de alimentación que entra en la zona de reacción.
- 25 En una realización, una o más líneas que alimentan una corriente de alimentación de etileno a una zona de reacción incluyen una válvula para controlar la distribución de las corrientes de alimentación de etileno sobre las zonas de reacción.
- En una realización, el etileno de reposición no contiene un agente de transferencia de cadena que no sea uno o más compuestos residuales procedentes del proceso de producción/fraccionamiento de etileno.
- 30 En una realización, la cantidad total de CTA de reposición (reposición) únicamente se distribuye a la primera zona de reacción.
- En una realización, la cantidad total de CTA de reposición (reposición) únicamente se distribuye a las zonas de reacción que no sean, es decir, después de, la zona de reacción 1.
- En una realización, la cantidad total de CTA de reposición (reposición) se distribuye a todas las zonas de reacción.
- 35 En una realización, el proceso de polimerización opera sin CTA "inyectado" y únicamente con compuesto/s de CTA de "impureza" de la/s corriente/s de alimentación rica/s en etileno.
- En una realización, el/los compuesto/s de CTA de "impureza" se origina/originan a partir de las impurezas en la captación de etileno de reposición, los productos de disociación de iniciadores aplicados, el disolvente usado en soluciones de iniciador aplicadas, los aceites lubricantes aplicados y otras materias primas usadas.
- En una realización, el proceso comprende únicamente un compresor primario.
- 40 En una realización, el polímero basado en etileno es un homopolímero de polietileno.
- En una realización, el polímero basado en etileno es un interpolímero basado en etileno que comprende al menos un comonomero.
- En una realización, cada alimentación a cada zona de reacción contiene el mismo sistema de CTA. En una realización adicional, el sistema de CTA de cada alimentación contiene un CTA individual.

En una realización, al menos una de las alimentaciones a al menos una de las zonas de reacción contiene un sistema de CTA que es diferente de al menos uno de los sistemas de CTA a al menos otra zona de reacción.

En una realización, al menos una de las alimentaciones a al menos una de las zonas de reacción contiene un sistema de CTA que es diferente de al menos uno de los sistemas de CTA a las otras zonas de reacción.

- 5 En una realización, cada CTA se selecciona independientemente de una olefina, un aldehído, una cetona, un alcohol, un hidrocarburo saturado, un éter, un tiol, una fosfina, un acetato, un amino, una amina, una amida, un éster o un isocianato.

- 10 En una realización, la temperatura de polimerización máxima en cada zona de reacción es, independientemente, mayor que, o igual a, 100 °C y la presión de entrada en cada zona de reacción es, independientemente, mayor que, o igual a, 100 MPa.

En una realización, cada una de las condiciones de polimerización en las zonas de reacción, independientemente, comprende una temperatura ajustada menor de 400 °C y una presión de entrada menor de 1.000 MPa o menor de 500 MPa.

- 15 En una realización, la temperatura de polimerización máxima en cada zona de reacción es, independientemente, de 100 a 400 °C.

El proceso de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones, como se describe en la presente memoria.

También se proporciona un polímero basado en etileno preparado mediante el proceso de la invención.

- 20 En una realización, el polímero basado en etileno es un homopolímero de polietileno. En una realización, el polímero basado en etileno es un interpolímero basado en etileno.

En una realización, el polímero basado en etileno es LDPE.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,910 a 0,940 g/cm³.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene un índice de fundición de 0,1 a 1.000 g/10 min.

- 25 En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,910 a 0,940 g/cm³ y un índice de fundición de 0,1 a 1.000 g/10 min.

Un polímero proporcionado mediante el proceso de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones, como se describe en la presente memoria.

Se puede proporcionar una composición que comprenda un polímero basado en etileno.

- 30 La composición puede comprender, además, otro polímero basado en etileno y la composición proporcionada puede comprender una combinación de dos o más realizaciones, como se describe en la presente memoria.

También se proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de dicha composición. En una realización, el artículo es una resina de recubrimiento por extrusión. En otra realización, el artículo es una película. En otra realización, el artículo es un material de aislamiento y/o una capa de protección alrededor de un alambre de metal. En otra realización, el artículo es una espuma. Un artículo puede comprender la combinación de dos o más realizaciones, como se describe en la presente memoria.

- 35

En una realización, se controla la Z_1/Z_i para que sea mayor de 1.

En una realización, se controla la Z_1/Z_i para que sea menor de 1.

En una realización, se controla la Z_1/Z_i para que sea de 0,2 a 2,0, o de 0,3 a 1,8, o de 0,4 a 1,6 o de 0,5 a 1,5.

Polimerizaciones

- 40 En un proceso de polimerización iniciado por radicales libres a alta presión, se conocen dos tipos básicos de reactores. El primer tipo es un recipiente de autoclave agitado con una o más zonas de reacción (reactor de autoclave). El segundo tipo es un reactor de tubo con camisa, tubo que tiene una o más zonas de reacción (el reactor tubular). El proceso a alta presión de la presente invención para producir homopolímeros o interpolímeros de polietileno (por ejemplo copolímeros) se puede llevar a cabo en un reactor tubular y/o de autoclave, teniendo, cada uno, al menos dos zonas de reacción. Por ejemplo, el proceso se puede llevar a cabo en uno o más reactores tubulares (en serie o en paralelo); uno o más reactores tubulares y uno o más reactores de autoclave (en serie o en paralelo); uno o más reactores de autoclave (en serie o en paralelo); y uno o más reactores de autoclave y uno o más reactores tubulares (en serie o en paralelo). En una realización, la polimerización se lleva a cabo en uno o más reactores tubulares (en serie o en paralelo y, preferiblemente, en serie).
- 45

La temperatura en cada zona de reacción del proceso es típicamente de 100 a 400 °C, más típicamente de 120 a 360 °C e incluso más típicamente de 140 a 340 °C. La presión en la entrada (la presión se puede medir mediante el uso de un transductor de presión localizado en la línea de alimentación a la entrada) en cada zona de reacción del proceso es típicamente de 100 a 500 MPa, más típicamente de 120 a 400 MPa e incluso más típicamente de 150 a 350 MPa. Se describen ejemplos de los sistemas de reactor adecuados en la publicación estadounidense n.º 2003/0114607 y el documento DD276598A3. Los procesos de polimerización a alta presión comerciales se equipan, típicamente, con sistemas de reciclado, con el fin de maximizar la conversión del etileno entrante en polímero y reducir la energía de compresión. Un reciclado a alta presión opera típicamente a presiones de entrada de 5 a 60 MPa (de 50 a 600 bares), más típicamente de 12 a 50 MPa (de 120 a 500 bares) e incluso más típicamente de 20 a 40 MPa (de 200 a 400 bares).

Iniciadores

El proceso de la presente invención es un proceso de polimerización por radicales libres. Los compuestos generadores de radicales libres incluyen, pero no se limitan a, peróxidos orgánicos, tales como perésteres, peracetales, peroxicetonas y percarbonatos, peróxido de di-*tert*-butilo, perneodecanoato de cumilo y perpivalato de *tert*-amilo. Otros iniciadores adecuados incluyen ésteres azodicarboxílicos, dinitrilos azodicarboxílicos y derivados de 1,1,2,2-tetrametiletano. Estos iniciadores de peroxi orgánicos se pueden usar en cantidades convencionales del 0,005 al 0,2 por ciento en peso, basándose en el peso de monómeros polimerizables. Los peróxidos se inyectan típicamente como soluciones diluidas en un disolvente adecuado, por ejemplo, en un disolvente de hidrocarburo.

En una realización, se añade un iniciador a al menos una zona de reacción de la polimerización y en donde el iniciador tiene una "temperatura de semivida a un segundo" mayor de 255 °C, preferiblemente mayor de 260 °C. En una realización adicional, tales iniciadores se usan a una temperatura de polimerización de pico de 320 °C a 350 °C. En una realización adicional, el iniciador comprende al menos un grupo peróxido incorporado en una estructura de anillo.

Los ejemplos de tales iniciadores incluyen, pero no se limitan a, TRIGONOX™ 301 (3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano) y TRIGONOX™ 311 (3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano), ambos disponibles a través de Akzo Nobel, y HMCH-4-AL (3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetroxonano), disponible a través de United Initiators. Véanse también las publicaciones internacionales n.º WO 02/14379 y WO 01/68723.

Agentes de transferencia de cadena (CTA)

Los agentes de transferencia de cadena o telógenos se usan para controlar el índice de fundición en un proceso de polimerización. La transferencia de cadena implica la terminación de cadenas de polímero en crecimiento, limitando, por tanto, el peso molecular final del material de polímero. Un agente de transferencia de cadena es, típicamente, un componente (por ejemplo, una molécula orgánica) que puede transferir un átomo de hidrógeno a una molécula de polímero en crecimiento que contiene un radical, mediante el que se forma un radical en el agente de transferencia de cadena, que puede iniciar, a continuación, una nueva cadena de polímero. Estos agentes pueden ser de muchos tipos diferentes, desde hidrocarburos saturados, o hidrocarburos insaturados, hasta aldehídos, cetonas o alcoholes. Mediante el control de la concentración del agente de transferencia de cadena seleccionado, se puede controlar la longitud de las cadenas de polímero y, por tanto, el peso molecular, por ejemplo, el peso molecular promedio en número, Mn. El índice de flujo de fundición (MFI en inglés o I₂) de un polímero, que está relacionado con el Mn, se controla de la misma manera.

Los agentes de transferencia de cadena usados en el proceso de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos alifáticos y olefínicos, tales como pentano, hexano, ciclohexano, propeno, penteno o hexano; cetonas, tales como acetona, dietil cetona o diamil cetona; aldehídos, tales como formaldehído o acetaldehído; y alcoholes de aldehídos alifáticos saturados, tales como metanol, etanol, propanol o butanol.

Los comonómeros, como el acetato de vinilo, los acrilatos de alquilo, etc., también pueden mostrar la actividad de transferencia de cadena. Los copolímeros preparados con altos niveles de estos comonómeros típicamente se preparan con un bajo nivel de, o ningún, CTA adicional. La distribución de etileno de reposición y etileno de reciclado que contiene comonómero no convertido, como el acetato de vinilo, podría tener un efecto similar en la MWD, como se describe en la presente memoria.

Polímeros

En una realización, los polímeros basados en etileno de la presente invención tienen una densidad de 0,910 a 0,940, más típicamente de 0,912 a 0,940 e incluso más típicamente de 0,915 a 0,935, gramos por centímetro cúbico (g/cc o g/cm³). En una realización, los polímeros basados en etileno de la presente invención tienen un índice de fundición típico (I₂) de 0,1 a 100, más típicamente de 0,15 a 50 e incluso más típicamente de 0,2 a 20, gramos por 10 minutos (g/10 min) a 190 °C/2,16 kg. En una realización, los polímeros basados en etileno de la presente invención tienen una Mw/Mn típica de 3 a 20, o de 3,5 a 16 o de 4 a 14. En una realización, los polímeros basados en etileno de la presente invención tienen una resistencia de fundición de 0,5 a 40 o de 1 a 30 centiNewton (cN). En una realización, los polímeros basados en etileno de la presente invención tienen dos o más de estas propiedades de densidad, índice de fundición, Mw/Mn y resistencia de fundición.

5 Los polímeros basados en etileno incluyen homopolímeros de LDPE y copolímeros de alta presión, incluyendo etileno/acetato de vinilo (EVA), etileno/acrilato de etilo (EEA), etileno/acrilato de butilo (EBA), etileno/ácido acrílico (EAA), etileno/silano de vinilo (EVS), etileno/silano de vinil trimetilo (EVTMS) y otros copolímeros preparados con comonómeros "que contienen silano", copolímeros preparados con dienos (por ejemplo, ENB) o polienos y etileno-monóxido de carbono (ECO). Otros comonómeros se describen en Ehrlich, P.; Mortimer, G.A.; Adv. Polymer Science; Fundamentals of Free-radical Polymerization of Ethylene; Vol. 7, páginas 386-448 (1970).

Aplicaciones

10 Una composición obtenible mediante el presente proceso se puede emplear en una diversidad de procesos convencionales de fabricación termoplástica para producir artículos útiles, incluyendo recubrimientos por extrusión; películas; y artículos moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, moldeados por inyección o rotomoldeados; espumas; alambres y cables, fibras y tejidos tejidos o no tejidos.

Definiciones

15 A menos que se indique lo contrario, sea implícito a partir del contexto o habitual en la técnica, todas las partes y los porcentajes se basan en peso y todos los métodos de ensayo están actualizados a la fecha de presentación de la presente descripción. Para los fines de la práctica de patentes estadounidenses, el contenido de cualquier patente, solicitud o publicación de patente a la que se haga referencia se incorpora por referencia en su totalidad (o su versión estadounidense equivalente se incorpora así por referencia), especialmente con respecto a la descripción de las definiciones (en la medida en que no sean inconsistentes con ninguna definición específicamente proporcionada en la presente descripción) y el conocimiento general en la técnica.

20 La expresión "proceso de polimerización a alta presión" como se emplea en esta memoria, se refiere a un proceso de polimerización por radicales libres llevado a cabo a una presión elevada de al menos 100 MPa (1.000 bares).

La frase "etileno de reposición total alimentado al proceso de polimerización" como se emplea en esta memoria, se refiere a la suma en masa de la/s alimentación/alimentaciones de etileno de reposición conducida/s a las "n" zonas de reacción, donde n es el número total de zonas de reacción.

25 La expresión "etileno de reposición", como se emplea en esta memoria, se refiere al etileno proporcionado a partir de fuente/s externa/s y no a partir de fuente/s de etileno reciclado interna/s. El etileno de reposición se usa para compensar el etileno consumido mediante la polimerización /o perdido a través de, por ejemplo, la purga del proceso y el etileno residual en polímero. El etileno de reposición se produce y suministra típicamente con una alta pureza del 99,8 % en peso o más, basándose en el peso total del suministro de etileno de reposición. Las principales impurezas son metano y etano.

30 La frase "cantidad total de etileno alimentado al proceso de polimerización" y expresiones similares, como se emplea en esta memoria, se refiere a la suma en masa de todas las corrientes de alimentación ricas en etileno de reactor que consiste en etileno como componente principal, típicamente mayor del 60 % en peso y típicamente mayor del, o igual al, 90 % en peso y más típicamente mayor del o igual al 96 % en peso, basándose en el peso total de la alimentación, que incluye, además de etileno, componentes no de etileno (componentes que no sean etileno), como, por ejemplo, metano, etano, disolvente, CTA, comonómero/s opcional/es y/o productos de disociación de peróxido.

35 La expresión "corriente de alimentación rica en etileno" como se emplea en esta memoria, se refiere a una corriente de alimentación que comprende una cantidad mayoritaria de etileno, basándose en el peso de la corriente de alimentación; por ejemplo, una corriente de alimentación de etileno que contiene reposición o una corriente de alimentación de etileno reciclado. Debido a la presencia de componentes no de etileno (por ejemplo, metano, etano, etc.) o la adición, o el uso, de otros componentes (CTA, peróxido, componentes de descomposición de peróxido, disolvente, etc.), la concentración de etileno en la reposición y el etileno reciclado será típicamente, respectivamente, de aproximadamente el 99,8 % en peso y aproximadamente el 97 % en peso, basándose en el peso de la alimentación. En el caso de los comonómeros de baja reactividad, como el acetato de vinilo, la concentración de etileno se puede reducir adicionalmente y puede llegar a ser tan baja como del 60 por ciento en peso.

40 El término "etileno reciclado", como se emplea en esta memoria, se refiere al etileno que se retira del polímero en los separadores a alta presión y baja presión y el etileno reciclado comprende etileno no convertido en el reactor. Una corriente de alimentación de etileno reciclado comprende etileno reciclado.

45 Las expresiones "corriente de entrada" o "corriente de entrada de la zona de reacción", como se emplea en esta memoria, se refieren al flujo de masa total en la entrada de una zona de reacción y consisten en el flujo de masa transferido desde la zona de reacción anterior más las corrientes de alimentación opcionales ricas en etileno.

Las expresiones "corriente lateral" o "corriente de alimentación lateral", como se emplea en esta memoria, se refieren a la corriente de alimentación rica en etileno a las zonas de reacción secuenciales.

50 La expresión "corriente de alimentación de entrada delantera", como se emplea en esta memoria, se refiere a la corriente de alimentación rica en etileno alimentada a la primera zona de reacción.

La expresión "corriente de alimentación de entrada de la zona de reacción", como se emplea en esta memoria, se refiere a la corriente de alimentación rica en etileno alimentada a la zona de reacción.

La frase "alimentación a la $n^{\text{ésima}}$ zona de reacción", como se emplea en esta memoria, se refiere al "flujo de masa total en la entrada de la $n^{\text{ésima}}$ zona de reacción" menos "el flujo de masa procedente de la salida de la $(n-1)^{\text{ésima}}$ zona de reacción".

La expresión "zona de reacción", como se emplea en esta memoria, se refiere a una zona dentro de un reactor donde se inicia o reinicia una reacción de polimerización mediante la adición de radicales o componentes que se disocian en, y/o generan, radicales. Típicamente, el medio de reacción se calienta y/o enfría mediante un medio de transferencia de calor que fluye a través de una camisa alrededor del reactor.

La expresión "primera zona de reacción", como se emplea en esta memoria, se refiere a la zona de reactor donde la polimerización se inicia en primer lugar mediante la adición de radicales o componentes que se disocian en, y/o generan, radicales. La primera zona de reacción termina en el punto donde hay una nueva alimentación de etileno de reposición y/o reciclado y/o de radicales y/o componentes que se disocian en, y/o generan, radicales.

Las expresiones "zona de reacción posterior", o "zona de reacción secuencial", como se emplea en esta memoria, se refieren a una zona de reactor que recibe etileno y polímero de una zona de reactor anterior y donde los radicales o componentes, que se disocian en, y/o generan, radicales, se añaden en la entrada de la zona de reactor posterior (o secuencial). La zona de reacción posterior (o secuencial) termina en el punto donde hay una nueva alimentación de etileno de reposición y/o reciclado y/o de radicales y/o componentes que se disocian en, y/o generan, radicales; sin embargo, la $n^{\text{ésima}}$ zona de reacción termina en la posición de un dispositivo de control de presión del sistema de reactor. El número de zonas de reacción posteriores (o secuenciales) es $(n-1)$, donde n es el número total de zonas de reacción.

La expresión "CTA de reposición", como se emplea en esta memoria, se refiere a la corriente de alimentación de CTA necesaria para compensar el CTA convertido y/o perdido en el proceso de polimerización a alta presión y, típicamente, se necesita para controlar o cambiar el índice de fundición del producto.

Las expresiones "constante de transferencia de cadena" y "coeficiente de actividad de transferencia de cadena (valor de C_s)", como se emplea en esta memoria, se refieren a la relación entre la "tasa de transferencia de cadena" respecto a la "tasa de propagación de etileno". Véanse las referencias de Mortimer proporcionadas en el apartado Experimental.

La expresión "actividad de transferencia de cadena" se refiere a la suma de la concentración molar de cada componente de CTA aplicado multiplicada por su constante de actividad de transferencia de cadena (C_s). La constante de actividad de transferencia de cadena (C_s) es la relación de las tasas de reacción K_s/K_p , a una presión de referencia (137,8 MPa (1.360 atmósferas)) y una temperatura de referencia (130 °C).

El compresor elevador es un dispositivo que comprime lo siguiente: a) el reciclado a baja presión procedente del LPS (separador a baja presión) y b), opcionalmente, las filtraciones de los empaquetamientos de compresor que se reciclan, cada uno hasta el nivel de presión requerido en el lado de entrada del hipercompresor. Esta compresión puede tener lugar en una o múltiples fases de compresión y se puede combinar con enfriamiento intermedio. Un compresor elevador puede consistir en uno o múltiples bastidores de compresores y se puede combinar potencialmente con uno o más bastidores de compresores primarios.

El compresor primario es un dispositivo que comprime lo siguiente: a) la reposición de etileno entrante y/o b) el reciclado a baja presión procedente del compresor elevador y/o c) las filtraciones de los empaquetamientos de compresor que se reciclan, cada uno hasta el nivel de presión requerido en el lado de entrada del hipercompresor. Esta compresión puede tener lugar en una o múltiples fases de compresión y se puede combinar con enfriamiento intermedio. El compresor primario puede consistir en uno o múltiples bastidores de compresores y se puede combinar potencialmente con uno o más bastidores de compresores elevadores.

El hipercompresor, o compresor secundario, es un dispositivo que comprime lo siguiente: a) el etileno procedente del HPR (reciclado a alta presión) y/o b) el compresor primario, cada uno hasta un nivel de presión requerido para alimentar el reactor en su punto de ajuste de presión de entrada. Esta compresión puede tener lugar en una o múltiples fases de compresión y se puede combinar con enfriamiento intermedio. El hipercompresor comprende un compresor alternativo de émbolo y puede consistir en uno o múltiples bastidores de compresores.

La expresión "flujos de compresión separados", como se emplea en esta memoria, se refiere a los flujos de alimentación de etileno que se mantienen separados en dos o más flujos sobre los compresores primarios y/o hipercompresores. Durante las etapas de compresión, los flujos de alimentación de etileno se pueden mantener separados sobre los cilindros de compresión de operación paralelos o recombinarse después de cada etapa de compresión.

El término "polímero" se refiere a un compuesto preparado mediante la polimerización de monómeros, ya sean del mismo tipo o de tipos diferentes. El término genérico polímero abarca, por tanto, el término homopolímero (que se refiere a los polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero con el entendimiento de que se pueden

incorporar cantidades de traza de impurezas en la estructura de polímero) y el término "interpolímero", como se define *infra*. Se pueden incorporar cantidades de traza de impurezas en y/o con el polímero.

5 El término "interpolímero" se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye copolímeros (que se refiere a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes) y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

La expresión "polímero basado en etileno" o "polímero de etileno" se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basándose en el peso del polímero y, opcionalmente, puede comprender al menos un comonomero.

10 La expresión "interpolímero basado en etileno" o "interpolímero de etileno" se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basándose en el peso del interpolímero, y comprende al menos un comonomero.

15 El término "composición", como se emplea en esta memoria, incluye una mezcla de materiales que comprenden la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

20 La expresión "sistema de CTA" incluye un CTA individual o una mezcla de CTA, añadidos al proceso de polimerización, típicamente para controlar el índice de fundición. Un sistema de CTA incluye un componente que puede transferir un átomo de hidrógeno a una molécula de polímero en crecimiento que contiene un radical, mediante el que se forma un radical en la molécula de CTA, que puede iniciar, a continuación, una nueva cadena de polímero. El CTA también se conoce como telógeno o telómero.

La expresión "presión de entrada de reciclado a alta presión (HPR en inglés)" se refiere al nivel de presión en el separador a alta presión (HPS en inglés).

El término "Z1" se refiere a la relación molar del CTA molar con respecto al etileno molar total alimentado a la primera zona de reacción.

25 El término "Zi" se refiere a la relación del CTA molar acumulativo con respecto al etileno molar acumulativo alimentado a la ⁱésima zona de reacción.

El término "Z1/Zi" se refiere a la relación molar de Z entre la primera y la ⁱésima zona de reacción.

30 La expresión "configuración de reactor (o sistema de reactor)", como se emplea en esta memoria, se refiere a los componentes (dispositivos) usados para polimerizar y aislar un polímero. Tales componentes/dispositivos incluyen, pero no se limitan a, uno o más reactores, un compresor secundario, un compresor primario y un compresor elevador.

35 La expresión "sistema de control", como se emplea en esta memoria, en referencia a un proceso de polimerización, se refiere a un aparato usado para controlar y/o ajustar la composición y/o el flujo de una alimentación a una zona de reacción. Los ejemplos de un sistema de control incluyen, pero no se limitan a, una o más válvulas (teniendo, cada una, una entrada y una salida) y una o más válvulas de múltiples vías (por ejemplo, una válvula de tres vías o cuatro vías).

40 Por ejemplo, en una realización, un sistema de control de válvula controla la relación de flujo de una o dos o más corrientes de alimentación, por ejemplo, el sistema controla la distribución del etileno de reposición, o el etileno de reciclado, o el CTA de reposición, sobre dos o más corrientes de alimentación al reactor. Los ejemplos de un sistema de control de válvula es un sistema con dos o más líneas, cada una con una válvula de control independiente o una válvula de control de múltiples vías, que distribuye una corriente de entrada sobre dos o más corrientes de salida.

La expresión "válvula de dos puertos" o "válvula de dos vías" se refiere a una válvula con una entrada y una salida, a través de la que puede fluir un fluido en cualquier dirección.

La expresión "válvula de múltiples puertos" o "válvula de múltiples vías" se refiere a una válvula con al menos una entrada y al menos una salida y donde la suma de entradas y salidas es igual al número de puertos en la válvula.

45 En una realización, se puede usar un sistema de control para un control de bucle cerrado, en el que se ajusta la relación de flujo del etileno de reposición y/o el etileno de reciclado a alta presión, a fin de obtener la MWD diana u otras propiedades de producto diana. Como alternativa, la medición de calidad, por ejemplo, la resistencia de fundición, la elasticidad de fundición o G', a partir de un analizador, se puede usar mediante el sistema de control para ajustar la composición de las alimentaciones de etileno a las zonas de reacción.

50 Como alternativa, la relación de flujo se puede controlar manualmente, por ejemplo, dependiendo del análisis de producto, mediante un analizador de producto, por ejemplo, un aparato de laboratorio típico para medir la elasticidad de fundición, la resistencia de fundición, el G', la propiedad óptica, etc. El punto de ajuste del controlador de relación de flujo se puede ajustar por consiguiente.

El término "anализador" o la expresión "anализador en línea", como se usa, en referencia a un proceso de polimerización y/o un aislamiento de polímero, se refiere a un dispositivo, incorporado con una configuración de reactor, que mide la concentración de un reactivo (por ejemplo, un CTA) y/o una propiedad de polímero (por ejemplo, resistencia de fundición o elasticidad de fundición u otra propiedad reológica). Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, un aparato de cromatograma de gases, un aparato de detector de infrarrojos y un aparato de laboratorio típico para medir la elasticidad de fundición, la resistencia de fundición, el G' , la propiedad óptica, etc.

Métodos de ensayo

Densidad: las muestras para la medición de densidad se preparan de acuerdo con la ASTM D 1928. Las muestras se prensan a 190 °C y 206,8 MPa (30.000 psi) durante tres minutos y, a continuación, a (21 °C) y 207 MPa durante un minuto. Las mediciones se realizan dentro de una hora de prensado de muestra, usando el Método B de la ASTM D792.

Índice de fundición: el índice de fundición o I_2 , (gramos/10 minutos) se mide de acuerdo con la ASTM D 1238, en la condición de 190 °C/2,16 kg. El I_{10} se mide con la ASTM D 1238, en la condición de 190 °C/10 kg.

Elasticidad de fundición (ME en inglés): la ME se mide usando un sistema DMELT. El sistema DMELT se compone de un plastómetro comercial, una balanza digital que incorpora una muestra ponderada personalizada. En la medición de la elasticidad de fundición, se extruye una hebra de polímero en estado fundido a partir de un barril de plastómetro convencional (Manual de instalación y operación del sistema de elastómero de extrusión MP600 (indexador de fundición) (n.º 020011560), Tinius Olsen, 1065 Easton Road, Horsham, Pa, 19044-8009; n.º de ref. 13.6) a una temperatura constante (190 °C) a través de un troquel de MFR convencional de la ASTM D1238 (altura (8±0,025 mm) y diámetro de orificio (2,0955±0,005 mm)) usando un pistón ponderado. El material extruido se extrae a través de una serie de rodillos rotativos libres sobre un rodillo accionado por un motor paso a paso (Manual de operación del controlador y el motor paso a paso, Oriental Motor USA Corporation, 2570 W.237th Street, Torrance, Calif. 90505; n.º de ref. 13.7) que se acelera en un intervalo de velocidad durante el análisis. La fuerza de la hebra de polímero que tira hacia arriba en el rodillo tensor montado en la plataforma de balanza (Instrucciones de operación de balanza de precisión Excellence Plus XP, Mettler Toledo, 1900 Polaris Parkway, Columbus, Ohio 43240; n.º de ref. 13.8) se registra mediante el ordenador de control integrado. A partir de una regresión lineal de los datos de fuerza adquiridos, el valor indicado final se determina basándose en una relación de velocidad constante (33,2) o deformación ($\ln[\text{relación de velocidad}]=3,5$) de la velocidad de la hebra de polímero frente a la velocidad de salida del troquel. Los resultados del análisis se indican en unidades de centiNewton (cN).

Reología (G'): la medición de reología para determinar el G' se realiza en un entorno de nitrógeno a 170 °C y una deformación del 10 %. El disco estampado se coloca entre las dos placas paralelas de "25 mm" localizadas en un horno de reómetro ARES-1 (Rheometrics SC), que se calienta previamente durante al menos 30 minutos a 170 °C, y el espacio de las placas paralelas de "25 mm" se reduce lentamente hasta 1,65 mm. A continuación, se deja que la muestra permanezca exactamente durante 5 minutos en estas condiciones. A continuación, se abre el horno, se recorta con cuidado el exceso de muestra alrededor del borde de las placas y se cierra el horno. El módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G'') de la muestra se miden a través de una cizalla oscilatoria de pequeña amplitud de acuerdo con un barrido de frecuencia decreciente de 100 a 0,1 rad/s (cuando se puede obtener un valor de G'' inferior a 500 Pa a 0,1 rad/s) o de 100 a 0,01 rad/s. En cada barrido de frecuencia, se usan 1 puntos (espaciados logarítmicamente) por década de frecuencia.

Los datos se representan (G' (eje Y) frente a G'' (eje X)) en una escala log-log. La escala del eje Y cubre el intervalo de 10 a 1.000 Pa, mientras que la escala del eje X cubre el intervalo de 100 a 1.000 Pa. El soporte lógico Orchestrator se usa para seleccionar los datos en la región donde G'' está entre 200 y 800 Pa (o usando al menos 4 puntos de datos). Los datos se ajustan a un modelo polinomial logarítmico usando la ecuación de ajuste $Y = C1 + C2 \ln(x)$. Mediante el uso del soporte lógico Orchestrator, G' en G'' igual a 500 Pa se determina mediante interpolación.

Resistencia de fundición (MS en inglés): la MS es una medida de la viscosidad extensional de las masas fundidas de polímeros y representa la tensión máxima que se puede aplicar a la masa fundida, sin rotura o desgarramiento de la masa fundida. Se usa un viscosímetro capilar para extruir una hebra de polímero y la hebra se tira mediante un par de rodillos, hasta que se rompe. La resistencia de fundición (MS) se midió usando un GÖETTFERT RHEOTENS unido a un reómetro capilar INSTRON. La masa fundida de polímero se extruyó a través de un capilar, a una relación de aspecto (longitud de capilar/radio de capilar) de 30 y a una velocidad de émbolo constante. Por lo tanto, la masa fundida de polímero se sometió a una velocidad de cizalla de pared aparente constante. La masa fundida extruida se estiró posteriormente mediante un par de ruedas dentadas que tenían radios de 19 mm, a una distancia (H) de la salida de capilar. La velocidad de rotación de las ruedas aumentó linealmente con el tiempo, al tiempo que se controlaba la fuerza de estirado (F). La resistencia de fundición se indicó como la fuerza de estirado (cN) medida cuando se rompió la hebra de polímero. Se usaron las siguientes condiciones en la medición de la resistencia de fundición: temperatura de 220 °C, velocidad de émbolo de 0,2 mm/s, aceleración de rueda de 6 mm/s, radio de capilar de 1 mm, longitud de capilar de 30 mm, radio de barril de 6 mm, radio de rueda de 19 mm y distancia (H) de 100 mm.

Cromatografía de permeación en gel de detector triple (TPGPC en inglés): el análisis de 3Det-GPC a alta temperatura se realizó en un instrumento Alliance GPCV2000 (Waters Corp.) ajustado a 145 °C. El caudal de la GPC fue de

1 ml/min. El volumen de inyección fue de 218,5 µl. El conjunto de columnas consiste en cuatro columnas mixtas A (partículas de 20 µm; 7,5 x 300 mm; Polymer Laboratories Ltd).

La detección se logró mediante el uso de un detector IR4 a través de Polymer ChAR, equipado con un sensor CH; un detector MAES de DSP Dawn de Wyatt Technology (Wyatt Technology Corp., Santa Bárbara, CA, EE.UU.), equipado con un láser de iones argón de 30 mW que opera a $\lambda = 488$ nm; y un detector de viscosidad de tres capilares Waters. El detector MAES se calibró mediante la medición de la intensidad de dispersión del disolvente de TCB. La normalización de los fotodiodos se realizó mediante la inyección de SRM 1483, un polietileno de alta densidad con un peso molecular promedio en peso (Mw) de 32.100 y una polidispersidad de 1,11. Se usó un incremento específico del índice de refracción (dn/dc) de -0,104 ml/mg, en el caso del polietileno en TCB.

- 5 La calibración convencional de GPC se realizó con 20 patrones de PS estrechos (Polymer Laboratories Ltd.) con pesos moleculares en el intervalo de 580-7.500.000 g/mol. Los pesos moleculares de pico de patrón de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno usando lo siguiente:

$$M_{polietileno} = A \times (M_{poliestireno})^B$$

- 15 con $A \approx 0,39$, $B = 1$. El valor de A se determinó mediante el uso de la referencia de HDPE, un homopolímero lineal de polietileno con un Mw de 115.000 g/mol. El material de referencia de HDPE también se usó para calibrar el detector de IR y el viscosímetro, suponiendo una recuperación de masa del 100 % y una viscosidad intrínseca de 1,873 dl/g. El 1,2,4-triclorobenceno de "calidad analizada de Baker" destilado (J.T. Baker, Deventer, Países Bajos), que contenía 200 ppm de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol (Merck, Hohenbrunn, Alemania), se usó como disolvente para la preparación de muestras, así como para los experimentos de 3Det-GPC. El HDPE SRM 1483 se obtuvo a través del Instituto Nacional de Patrones y Tecnología de EE. UU. (Gaithersburg, MD, EE. UU.). Las soluciones de LDPE se prepararon mediante la disolución de las muestras con agitación suave durante tres horas a 160 °C. Los patrones de PS se disolvieron en las mismas condiciones durante 30 minutos. La concentración de muestra de los experimentos de 3Det-GPC fue de 1,5 mg/ml y las concentraciones de poliestireno fueron de 0,2 mg/ml.

Apartado experimental

- 25 Descripción del diagrama de flujo del proceso

Esquema de flujo del proceso de los Ejemplos comparativos 2, 5, 8, 11, 14, 17, 20 y 23: distribuciones simuladas del CTA

- La Figura 1 ilustra un diagrama de flujo simplemente comparativo del proceso de polimerización por radicales libres en un reactor tubular. Las corrientes de alimentación de base de etileno (corriente 100 y 200) se alimentan a la succión de los hipercompresores para comprimir el flujo hasta la presión reactiva de 100 a 300 MPa. La corriente 101 se distribuye a la 1ª zona de reacción del reactor, mientras que la corriente 201 se alimenta a la parte lateral del reactor, en la que los flujos tienen composiciones y niveles iguales de etileno de reposición (nuevo) alimentado del compresor primario. La reacción de polimerización tiene lugar en presencia de iniciadores y agentes de transferencia de cadena. El flujo de salida del reactor que comprende polímero como producto y componentes no convertidos (iniciadores, CTA, impurezas y disolventes) va al separador a alta presión (HPS en inglés) en el que el componente no convertido se recicla de vuelta al hipercompresor, mientras que el flujo restante que comprende principalmente polímero entra en el separador a baja presión (LPS en inglés). En el LPS, el producto de polímero se separa y analiza mediante el analizador 2, mientras que la otra corriente (700) que comprende principalmente etileno llega al elevador y al compresor primario, donde se añade etileno de reposición y/o reposición de CTA alternativa. La corriente (703) se combina, a continuación, con la corriente de reciclado a alta presión en la que se puede añadir CTA (corriente 702). En el diagrama de flujo del proceso, los flujos de purga del HPR (reciclado a alta presión) y el LPR (reciclado a baja presión) son insignificantes.

Esquema de flujo del proceso de los Ejemplos comparativos 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21 y 24: simulados

- La Figura 2 muestra un esquema comparativo similar al Esquema 1 (Figura 1), con la excepción de que el etileno de reposición (nuevo) (corriente 701), se envía completamente a la parte delantera del reactor. Además, los flujos de CTA de reposición (corrientes 801 y 901) se alimentan a la zona de reacción 1 (parte delantera) y a las siguientes zonas de reacción (parte lateral), respectivamente. Aquellos niveles de concentración de CTA se miden cuidadosamente mediante los dos analizadores 1 y 2. Cabe destacar que la corriente de alimentación de etileno se podría enviar a más de una zona de reacción en la parte lateral del reactor (corriente 201 y 202), como se ha mostrado anteriormente.

Esquema de flujo del proceso de los Ejemplos comparativos 1, 4, 7, 10, 13, 16, 19 y 22: simulados

- 50 El esquema en la Figura 3 es similar al Esquema 2 (Figura 2), con la excepción de que el etileno de reposición (nuevo) (corriente 701) se alimenta a la parte lateral del reactor.

Esquema de flujo del proceso de los Ejemplos de limite comparativos 1', 3', 5', 7', 9', 11', 13' y 15': simulados

La Figura 4 muestra una opción especial del esquema de la Figura 3, donde casi toda la corriente de etileno de reposición (701) se envía a la parte lateral del reactor y todo el CTA de reposición se envía a la parte delantera del reactor.

Esquema de flujo del proceso de los Ejemplos de limite comparativos 2', 4', 6', 8', 10', 12', 14' y 16': simulados

La Figura 5 es una operación especial del esquema que se muestra en la Figura 2 en la que todo el flujo de etileno de reposición (701) se envía a la parte delantera del reactor y todo el CTA se alimenta a la parte lateral del reactor.

5 *Esquema de flujo del proceso de los Ejemplos comparativos con diferente distribución de corriente de reciclado a alta presión sobre el reactor*

En la Figura 6, se muestra un esquema de flujo del proceso comparativo de las distribuciones de flujo de reciclado a alta presión sobre el reactor. En este esquema, el flujo de HPS (corriente 400) se combina con el flujo del compresor primario (corriente 703) y se divide en las corrientes 400a y 400b que posteriormente se distribuyen sobre el reactor. El resto de la operación se ha mencionado anteriormente.

10 *Esquema de flujo del proceso de los Ejemplos de la invención 1 a 16: simulados*

La Figura 7 muestra un esquema de flujo de una configuración de planta de polimerización a alta presión que contiene un reactor tubular inventado en la presente invención. La corriente (700) del separador a baja presión (LPS) tiene una presión baja (aproximadamente de 0,1 MPa), que se alimenta al compresor elevador y se comprime hasta aproximadamente 3 MPa. El etileno de reposición (corriente 701) se combina con la corriente de salida del elevador y se comprime hasta entre 10 y 25 MPa a través del compresor primario. La corriente de salida del compresor primario (el CTA (corriente 702) se puede añadir a la corriente 703) se divide, a continuación, en la corriente (704) y la corriente (705). La válvula 1 y la válvula 2 son las dos válvulas controladas (corrientes 705 y 704) y se usan para controlar la distribución de la salida del compresor primario, que contiene etileno de reposición, sobre las corrientes de alimentación a las zonas de reacción del reactor.

20 La corriente de reciclado del compresor a alta presión (HPS) (400) a la presión de aproximadamente 20-30 MPa se divide en la corriente (401) y la corriente (402), de las que cada una de las mismas se alinea con la corriente (704) y/o (705). Después de alinear las corrientes (401 con 704) y (402 con 705), las corrientes (800) y (900) se distribuyen sobre las succiones de los dos hipercompresores. Los hipercompresores presurizan las corrientes de alimentación de etileno hasta un nivel suficiente para alimentar el reactor tubular a alta presión (reactor).

25 El diagrama de flujo también muestra la alimentación de reposición (nueva) del sistema de CTA que, en principio, se puede distribuir libremente sobre las corrientes de compresión principales alimentadas y/o distribuidas sobre la corriente lateral (201) y/o (202) y la corriente delantera (101). Las corrientes de reposición de CTA (801) y (901) y/o (702) se pueden alimentar en la/s entrada/s, la/s fase/s intermedia/s, la/s salida/s del hipercompresor y/o la/s entrada/s de las zonas de reacción. El sistema de CTA puede consistir en uno y/o múltiples componentes o puede incluir composiciones variables y también puede comportarse como CTA y comonomero.

La temperatura de descarga del hipercompresor está, típicamente, en el intervalo de 60 a 100 °C. La alimentación de etileno a la primera zona de reacción (corriente 100) se calienta previamente, típicamente, hasta una temperatura de 130 a 180 °C, mientras que el etileno de la alimentación lateral (corriente 201 y 202) se alimenta al reactor a la temperatura de descarga del hipercompresor o se enfría antes de alimentarse al reactor.

35 En el reactor, la polimerización se inicia con la ayuda de uno o más sistemas de iniciación de radicales libres inyectados y/o activados, en la entrada de cada zona de reacción. La temperatura máxima en cada zona de reacción se controla en un punto de ajuste, mediante la regulación de la concentración y/o la cantidad de alimentación del sistema de iniciación al inicio de cada zona de reacción. Después de terminar la reacción y haber aplicado múltiples etapas de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza y/o enfría y se separa en el separador a alta presión (HPS). El HPS separa la mezcla de reacción en una corriente rica en etileno (400), que contiene cantidades insignificantes de ceras y/o polímero arrastrado, y una corriente rica en polímero (500), que se envía al LPS para una separación adicional.

40 El polímero separado en el LPS se procesa adicionalmente hasta dar el producto de polímero final, mientras que el etileno retirado (700) en el LPS se alimenta al elevador. El analizador 1 y el analizador 2 se usan para medir la concentración de CTA en la succión de los hipercompresores o la relación de CTA entre la primera y las siguientes zonas de reacción (Z_1/Z_i) con el fin de controlar la apertura de la válvula 1 y la válvula 2. El analizador 3 se instala para medir las propiedades de producto, como la densidad, el índice de fundición, la elasticidad de fundición, el G', la reología y el rendimiento en gel.

Control continuo de la MWD a través del control flexible de la distribución de etileno de reposición (nuevo)

50 Se ha desarrollado un modelo de equilibrio de masa sencillo para calcular la composición de las composiciones en todo el diagrama de flujo del proceso. En el modelo, se supone que los flujos de purga en las corrientes de reciclado, los flujos condensables, así como las filtraciones de las prensas en los hipercompresores son insignificantes. También se considera que las impurezas y el disolvente no contribuyen al efecto de los CTA en el MI y la relación de Z_1/Z_i . Finalmente, se ha usado una corriente de alimentación de etileno total de 100.000 toneladas métricas por hora como corriente de entrada del reactor.

Se calcula la relación entre la primera zona de reacción y una zona de reacción secuencial i. Fracción de ppm molares de CTA en la primera zona de reacción (corriente 100):

$$Z_1 = \frac{n_{CTA1}}{n_{et1}} \times C_{s,CTA} \times 10^6 \quad (\text{Ecuación 1}).$$

Ppm molar de CTA en la siguiente zona de reacción:

$$Z_i = \frac{\sum_1^n n_{CTAi} \times C_{s,CTA}}{\sum_1^n n_{eti}} \times 10^6 \quad (\text{Ecuación 2}), \text{ donde } n_{CTAi}: \text{ flujo molar de CTA inyectado a}$$

las zonas de reactor i, incluyendo el CTA de reciclado después de la conversión en polímero y el flujo de reposición de CTA [kmol/h]; n_{et} : flujo molar de etileno alimentado a las zonas de reactor i, incluyendo el etileno de reciclado después de la conversión en el polímero y el flujo de reposición de etileno [kmol/h]; i: número de zonas de reacción donde se han distribuido el etileno y/o CTA de alimentación; n: zonas de reacción totales donde se han distribuido el etileno y/o CTA de alimentación.

Se demuestran ejemplos de cálculo para los tipos de CTA, pero se pueden aplicar en sistemas de CTA, que contienen múltiples CTA, mediante el cálculo de un factor de C_s ponderado para el sistema de CTA. Cabe destacar que en el caso de un componente que funciona como funcionalidades tanto de CTA como de comonomero, el consumo de CTA total es la suma del consumo por transferencia de cadena y que actúa como comonomero.

Ejemplos de límite comparativos 1' a 16': simulados

Los Ejemplos de límite comparativos 1' y 2' en la Tabla 1 indican que se han calculado los dos casos extremos en los que ningún etileno de reposición y la totalidad de CTA de reposición se alimenta a la 1ª zona de reacción, lo que da la relación de Z_1/Z_i más alta (1,34). Se alimenta la totalidad de etileno de reposición y ningún CTA de reposición a las 1ªs zonas de reacción, lo que da la relación de Z_1/Z_i más baja (0,46).

Aquellos dos valores de Z_1/Z_i se consideran los dos límites extremos de la operación, en los que se aplican distribuciones extremas de etileno de reposición y CTA de reposición. Se muestran cálculos similares en los Ejemplos de límite comparativos 3' a 16'.

Ejemplos comparativos 1 a 9: simulados

Los Ejemplos comparativos 1 a 9 comparan la influencia de la configuración de reactor en la Z_1/Z_i , como se muestra en la Tabla 1. Esta muestra que la configuración de reactor de 60/40/0 da como resultado relaciones de Z_1/Z_i extremas de 0,82 y 1,27, que corresponden a la totalidad (100 %) y el 0 % de etileno de reposición alimentado a la 1ª zona de reacción. Similarmente, las configuraciones de reactor que usan distribuciones de alimentación de 50/35/15 y 40/60/0 dan relaciones de Z_1/Z_i extremas de 0,73 a 1,27 y 0,59 a 1,27, respectivamente. Cabe destacar que la configuración de reactor de 50/35/15 da relaciones de Z_1/Z_2 y Z_1/Z_3 diferentes. El estudio adicional se realiza en la configuración de 40/60/0 y se presenta en los siguientes apartados.

Ejemplos comparativos 4, 6 y 10 a 18 y Ejemplos de límite comparativos 13' a 16': simulados

Los Ejemplos comparativos 4, 6 y 10 a 18 en la Tabla 2 indican el efecto de CTA (valor de C_s) en la Z_1/Z_i , como se demuestra en la Figura 8 (líneas discontinuas). Es de interés observar que, mediante la variación de la distribución de etileno de reposición en la 1ª zona de reacción, el CTA con un valor de C_s más alto genera un intervalo de Z_1/Z_i ligeramente más estrecho de operación. Más detalladamente, la relación de Z_1/Z_i varía entre 0,61 y 1,26, en el caso de una C_s de 0,5, y entre 0,53 y 1,34, en el caso de una C_s de 0,02, como se puede observar en la Figura 8. Sin embargo, el efecto se invierte en los casos extremos, cuando se añade el efecto de la distribución de CTA de reposición (véanse los Ejemplos comparativos 13 a 16). Esto muestra que el valor de C_s más alto aumenta significativamente el intervalo operativo donde casi no se ha hallado ningún efecto adicional en un factor de C_s muy bajo. Esto se puede explicar basándose en la diferencia en el nivel de conversión del reactor en los diferentes tipos de CTA. Los CTA con un valor de C_s alto dan como resultado niveles de conversión del reactor más altos, mientras que los CTA con valores de C_s bajos dan como resultado niveles de conversión del reactor bajos. Por lo tanto, en comparación con los casos extremos (Ejemplos comparativos 10 y 12), la inyección de CTA en los Ejemplos de límite comparativos 7' y 8' desempeña un impacto significativo en la Z_1/Z_i (véase la Tabla 2 y la Figura 8 en la línea de color gris). Reversiblemente, el valor de C_s muy bajo requiere una cantidad mucho mayor de CTA, lo que indica una concentración mucho mayor en las corrientes de alimentación, así como la corriente de reciclado a alta presión, lo que da como resultado, en combinación con una conversión de reactor baja, que el CTA sea menos eficaz en los casos extremos comparativos. Como se puede observar en la Figura 8, no existe ninguna diferencia significativa entre los Ejemplos

de límite comparativos y los Ejemplos comparativos del CTA con una C_s de 0,02. Se puede concluir que los valores de C_s altos son eficaces en la producción de polímeros de MWD tanto muy estrecha como muy amplia, así como de todos los demás productos intermedios.

5 Por otra parte, el efecto tanto del CTA como del comonómero en la Z_1/Z_i se ha cuantificado como se muestra en los Ejemplos comparativos 13 a 15 y en los Ejemplos de límite comparativos 9' y 10'. Sin embargo, algunos CTA se desviarán de la observación anterior. Los CTA con actividad de comonómero, como, por ejemplo, el propileno y butano-1, mostrarán, a pesar de sus valores de C_s bajos, una mayor contribución mediante la distribución del CTA de reposición y, por lo tanto, relaciones de Z_1/Z_i extremas más altas. La explicación de su comportamiento desviado es que su conversión en el reactor se potencia mediante su actividad de comonómero. El nivel de conversión mediante su funcionalidad de comonómero supera el nivel de conversión mediante su funcionalidad de CTA. Véanse los Ejemplos comparativos 9, 10 y 13 a 15, los Ejemplos de la invención 9 y 10 y los Ejemplos de límite comparativos 9' y 10' para los resultados de cálculo.

15 El CTA usado en los Ejemplos comparativos 9, 10 y 13 a 15, los Ejemplos de la invención 9 y 10 y los Ejemplos de límite comparativos 9' y 10' tiene una actividad de comonómero descrita mediante r_1 (1,70) y r_2 (0,59). Los datos del esquema de la reactividad del comonómero y la actividad de transferencia de cadena se describen en los siguientes: P. Ehrlich, G.A. Mortimer, *Fundamentals of the free radical polymerization of ethylene*, Adv. Polymer Sci., Vol. 7, 386-448 (1970); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1; *Chain transfer in ethylene polymerization*; Vol. 4, páginas 881-900 (1966); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1, *Chain transfer in ethylene polymerization. Part IV. Additional study at 1360 atm and 130 °C*; Vol. 8, páginas 1513-1523 (1970); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1, *Chain transfer in ethylene polymerization. Part V. The effect of temperature*; Vol. 8, páginas 1535-1542 (1970); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1, *Chain transfer in ethylene polymerization Part V. The effect of pressure*, Vol. 8, páginas 1543-1548 (1970); y G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1, *Chain transfer in ethylene polymerization VII. Very reactive and depletable transfer agents*, Vol. 10, páginas 163-168 (1972). La C_s se midió a 130 °C y 137,8 MPa (1.360 atm).

25 *Ejemplos comparativos 4 a 6 y 19 a 24 y Ejemplos de límite comparativos 3', 4' y 13' a 16': simulados*

La Tabla 3 compara la influencia de la conversión de etileno (que varía entre el 20 y el 40 %) en el factor de Z_1/Z_i . Los cálculos se han realizado en la configuración de reactor de 40/60/0 y usando un CTA con el valor de C_s de 0,33. En el nivel de conversión del 40 %, se observa que solo aproximadamente el 80 % del etileno de reposición se puede alimentar a la 1ª zona de reacción (véase el Comparativo 24 y el Extremo comparativo 16), en comparación con los casos del 20 % y el 30 % de conversiones de etileno, donde el 100 % del etileno de reposición se puede alimentar a la primera zona de reacción. Se puede explicar que la conversión de etileno más baja da como resultado un flujo de reciclado de HPS más alto y, por tanto, requiere menos cantidad de reposición de etileno para obtener la cantidad total de alimentación del reactor. Esto explica el intervalo más amplio en los valores de Z_1/Z_i , como se observa en la Tabla 3.

Ejemplos de la invención 1 a 16: simulados

35 Los Ejemplos comparativos 1 a 24 y los Ejemplos de límite comparativos 1' a 16' presentan los límites de Z_1/Z_i , que corresponden a las configuraciones de reactor, el tipo de CTA (valor de C_s) y los niveles de conversión de etileno. La presente invención muestra el control flexible de la operación de etileno de reposición (nuevo) entre la limitación mínima y máxima. Las líneas discontinuas muestran las posibles operaciones donde se han tenido en cuenta las distribuciones extremas de los flujos tanto de etileno de reposición como de CTA de reposición, lo que da como resultado las áreas límite de los niveles de control de Z_1/Z_i . Cabe destacar que, en esta configuración de reactor, la Z_1/Z_i más alta y más baja, que corresponden a las resinas extremadamente estrechas y extremadamente amplias, únicamente se pueden producir en las condiciones de los Ejemplos de límite comparativos 3' y 4'. Por tanto, el área, que está limitada por ambas curvas, representa los intervalos de operación y se investiga en la presente invención con el fin de controlar las propiedades de polímero, tales como MWD, índice de fundición, elasticidad de fundición, así como otras propiedades de reología (véanse la Tabla 2 y Figura 8 y Figura 9 para más detalles). Dado que la Z_1/Z_i se correlaciona con la elasticidad de fundición y la distribución de peso molecular, esta se puede controlar de manera continua mediante la variación de la distribución de etileno de reposición (con una relación fija de distribución de CTA) o la combinación de la distribución de etileno de reposición y CTA de reposición, sin ajustar las condiciones de reactor principales, como la temperatura y la presión de control.

50 *Sistema de válvula de control*

El flujo del compresor primario tiene una presión entre 10-30 MPa, que se debe medir y/o controlar antes de la alimentación/distribución al sistema de hipercompresor y la distribución adicional a las diferentes zonas de reacción del sistema de reactor. Se propone un sistema de control de válvula para controlar la relación de flujo. Los ejemplos de un sistema de control de válvula son un sistema con dos o más líneas, cada una con una válvula de control independiente o una válvula de control de múltiples vías, que distribuye una corriente de entrada sobre dos o más corrientes de salida.

La Figura 10 muestra la relación entre el coeficiente de flujo C_v (refleja el grado de apertura del sistema de válvula) del sistema de control y la distribución de etileno de reposición (nuevo) alimentado a la 1ª zona de reacción. Dado que

el flujo total que va al reactor de ambas válvulas es siempre constante, el valor total de Cv se mantiene constante en todo el intervalo del caudal de dos válvulas. Sin embargo, la caída de presión en este sistema es relativamente alta.

5 Con el fin de reducir la caída de presión del flujo a través de las válvulas, se ha mostrado el segundo esquema en la Figura 11. En este caso, el coeficiente Cv total se podría maximizar, pero la caída de presión se mantiene como un nivel constante y una magnitud relativamente baja.

Típicamente, los tipos de controles anteriores se pueden lograr mediante la instalación de dos válvulas de control separadas en las líneas 704 y 705 o mediante la instalación de una válvula de múltiples vías que tenga la capacidad de distribuir el flujo que provenga de 703 sobre 800 y/o 900.

10 En una operación en estado estacionario, una distribución de flujo dada del etileno de reposición dará una relación de Z_1/Z_i determinada, que determina las propiedades de polímero. Se puede usar un sistema de control en un control de bucle cerrado en el que la relación de flujo se ajuste para obtener la Z_1/Z_i diana. Las relaciones de Z_1/Z_i se calculan mediante el uso del analizador 1 y 2, como se describe en la Figura 7. Como alternativa, el sistema de control puede usar la medición de calidad, por ejemplo, la resistencia de fundición o el G', del analizador 3 para ajustar la relación de flujo de alimentación de etileno.

Tabla 1: influencia de las diferentes configuraciones de la alimentación de etileno (60/40/0), (40/60/0) y (50/35/15), el etileno de reposición (nuevo) y el flujo de reposición de CTA a la parte delantera del reactor en la relación de Z₁/Z₂.

Caso	Configuración del flujo de alimentación Etileno total	C2H4 de reposición a la parte delantera [%]	CS [-]	Alimentación delantera [%]	1ª alimentación lateral [%]	Reposición de CTA a la parte delantera [%]	Z ₁ /Z ₂	Z ₁ /Z ₃
Comparativo 1 (Figura 3)	60/40/0	0	0,33	60	40	60	1,27	1,27
Comparativo 2 (Figura 1)	60/40/0	60	0,33	60	40	60	1,00	1,00
Comparativo 3 (Figura 2)	60/40/0	100	0,33	60	40	60	0,82	0,82
De la invención 1 (Figura 6)	60/40/0	20	0,33	60	40	60	1,18	1,18
De la invención 2 (Figura 6)	60/40/0	80	0,33	60	40	60	0,91	0,91
Límite comparativo 1' (Figura 4)	60/40/0	0	0,33	60	40	100	1,34	1,34
Límite comparativo 2' (Figura 5)	60/40/0	100	0,33	60	40	0	0,72	0,72
Comparativo 4 (Figura 3)	40/60/0	0	0,33	40	60	40	1,27	1,27
Comparativo 5 (Figura 1)	40/60/0	40	0,33	40	60	40	1,00	1,00
Comparativo 6 (Figura 2)	40/60/0	100	0,33	40	60	40	0,59	0,59
De la invención 3 (Figura 6)	40/60/0	20	0,33	40	60	40	1,14	1,14
De la invención 4 (Figura 6)	40/60/0	80	0,33	40	60	40	0,73	0,73
Límite comparativo 3' (Figura 4)	40/60/0	0	0,33	40	60	100	1,42	1,42
Límite comparativo 4' (Figura 5)	40/60/0	100	0,33	40	60	0	0,49	0,49
Comparativo 7 (Figura 3)	50/35/15	0	0,33	50	35	50	1,22	1,27
Comparativo 8 (Figura 1)	50/35/15	50	0,33	50	35	50	1,00	1,00
Comparativo 9 (Figura 2)	50/35/15	100	0,33	50	35	50	0,76	0,73
De la invención 5 (Figura 6)	50/35/15	25	0,33	50	35	50	1,11	1,14
De la invención 6 (Figura 6)	50/35/15	75	0,33	50	35	50	0,88	0,86
Límite comparativo 5' (Figura 4)	50/35/15	0	0,33	50	35	100	0,67	0,63
Límite comparativo 6' (Figura 5)	50/35/15	100	0,33	50	35	0	1,29	1,37

Todos los Ejemplos comparativos, de la invención y de límite comparativos son simulados.

Tabla 2: influencia de los diferentes tipos de CTA en la relación de Z_1/Z_2 . Cabe destacar que el CTA usado en los Ejemplos comparativos 13 a 15, de la invención 9 y 10 y de límite comparativos 9' y 10' se comportan como CTA y comonomero.

Caso	Configuración del flujo de alimentación	C2H4 de reposición a la parte delantera [%]	Cs [-]	1ª alimentación lateral	C2H4 de reposición a la parte delantera	Reposición de CTA a la parte delantera	Z_1/Z_2
Comparativo 10 (Figura 3)	40/60/0	0	0,50	40	60	40	1,26
Comparativo 11 (Figura 1)	40/60/0	40	0,50	40	60	40	1,00
Comparativo 12 (Figura 2)	40/60/0	100	0,50	40	60	40	0,61
De la invención 7 (Figura 6)	40/60/0	20	0,50	40	60	40	1,13
De la invención 8 (Figura 6)	40/60/0	80	0,50	40	60	40	0,74
Límite comparativo 7' (Figura 4)	40/60/0	0	0,50	40	60	100	1,48
Límite comparativo 8' (Figura 5)	40/60/0	100	0,50	40	60	0	0,46
Comparativo 4 (Figura 3)	40/60/0	0	0,33	40	60	40	1,27
Comparativo 5 (Figura 1)	40/60/0	40	0,33	40	60	40	1,00
Comparativo 6 (Figura 2)	40/60/0	100	0,33	40	60	40	0,59
De la invención 3 (Figura 6)	40/60/0	20	0,33	40	60	40	1,14
De la invención 4 (Figura 6)	40/60/0	80	0,33	40	60	40	0,73
Límite comparativo 3' (Figura 4)	40/60/0	0	0,33	40	60	100	1,42
Límite comparativo 4' (Figura 5)	40/60/0	100	0,33	40	60	0	0,49
Comparativo 13 (Figura 3)	40/60/0	0	0,05*	40	60	40	1,26
Comparativo 14 (Figura 1)	40/60/0	40	0,05*	40	60	40	1,00
Comparativo 15 (Figura 2)	40/60/0	100	0,05*	40	60	40	0,61
De la invención 9 (Figura 6)	40/60/0	20	0,05*	40	60	40	1,13
De la invención 10 (Figura 6)	40/60/0	80	0,05*	40	60	40	0,74
Límite comparativo 9' (Figura 4)	40/60/0	0	0,05*	40	60	100	1,48
Límite comparativo 10' (Figura 5)	40/60/0	100	0,05*	40	60	0	0,46
Comparativo 16 (Figura 3)	40/60/0	0	0,02	40	60	40	1,34
Comparativo 17 (Figura 1)	40/60/0	40	0,02	40	60	40	1,00

(continuación)

Caso	Configuración del flujo de alimentación	C2H4 de reposición a la parte delantera [%]	Cs []	1ª alimentación lateral	C2H4 de reposición a la parte delantera	Reposición de CTA a la parte delantera	Z ₁ /Z ₂
Comparativo 18 (Figura 2)	40/60/0	100	0,02	40	60	40	0,53
De la invención 11 (Figura 6)	40/60/0	20	0,02	40	60	40	1,17
De la invención 12 (Figura 6)	40/60/0	80	0,02	40	60	40	0,68
Límite comparativo 11' (Figura 4)	40/60/0	0	0,02	40	60	100	1,35
Límite comparativo 12' (Figura 5)	40/60/0	100	0,02	40	60	0	0,52

Todos los Ejemplos comparativos, de la invención y de límite comparativos son simulados.

Tabla 3: influencia de la conversión de etileno en la relación de Z_1/Z_2 (configuración de reactor 40/60/0)

Conversión de etileno [%]	Caso	Configuración del flujo de alimentación	C ₂ H ₄ de reposición a la parte delantera [%]	Cs [-]	Alimentación delantera [%]	1ª alimentación lateral [%]	Reposición de CTA a la parte delantera [%]	Z_1/Z_2
20 %	Comparativo 19 (Figura 3)	40/60/0	0	0,33	40	60	40	1,17
	Comparativo 20 (Figura 1)	40/60/0	60	0,33	40	60	40	1,00
	Comparativo 21 (Figura 2)	40/60/0	100	0,33	40	60	40	0,74
	De la invención 13 (Figura 6)	40/60/0	20	0,33	40	60	40	1,08
	De la invención 14 (Figura 6)	40/60/0	80	0,33	40	60	40	0,83
30 %	Límite comparativo 13' (Figura 4)	40/60/0	0	0,33	40	60	100	1,27
	Límite comparativo 14' (Figura 5)	40/60/0	100	0,33	40	60	0	0,64
	Comparativo 4 (Figura 3)	40/60/0	0	0,33	40	60	40	1,27
	Comparativo 5 (Figura 1)	40/60/0	40	0,33	40	60	40	1,00
	Comparativo 6 (Figura 2)	40/60/0	100	0,33	40	60	40	0,59
40 %	De la invención 3 (Figura 6)	40/60/0	20	0,33	40	60	40	1,14
	De la invención 4 (Figura 6)	40/60/0	80	0,33	40	60	40	0,73
	Límite comparativo 3' (Figura 4)	40/60/0	0	0,33	40	60	100	1,42
	Límite comparativo 4' (Figura 5)	40/60/0	100	0,33	40	60	0	0,49
	Comparativo 22 (Figura 3)	40/60/0	0	0,33	40	60	40	1,39
40 %	Comparativo 23 (Figura 1)	40/60/0	40	0,33	40	60	40	1,00
	Comparativo 24 (Figura 2)	40/60/0	80	0,33	40	60	40	0,61
	De la invención 15 (Figura 6)	40/60/0	20	0,33	40	60	40	1,20
	De la invención 16 (Figura 6)	40/60/0	60	0,33	40	60	40	0,79
	Límite comparativo 15' (Figura 4)	40/60/0	0	0,33	40	60	100	1,59
Límite comparativo 16' (Figura 5)	40/60/0	80	0,33	40	60	0	0,48	

Todos los Ejemplos comparativos, de la invención y de límite comparativos son simulados.

Polimerizaciones reales (polimerizaciones límite comparativas)

Tabla 4: iniciadores de los Ejemplos de límite comparativos 17' - 18'

Iniciador	Abreviatura	Usado en zona de reacción 1/2/3
Peroxi-2-etil hexanoato de <i>terc</i> -butilo	TBPO	sí/sí/no
Peróxido de di- <i>terc</i> -butilo	DTBP	sí/sí/sí

Tabla 5: condiciones de presión y temperatura de los Ejemplos de límite comparativos 17' - 18' (Polímeros reales)

Caso	Presión de entrada/MPa (bares)	Temperatura de inicio/°C	Temperatura de reinicio/°C	Temperatura de reinicio/°C	1ª temperatura de pico/°C	2ª temperatura de pico/°C	3ª temperatura de pico/°C
Límite comparativo 17'	215 (2.150)	145	152	196	293	293	293
Límite comparativo 18'	214 (2.140)	145	159	197	292	294	294

5

Tabla 6: información adicional de los Ejemplos de límite comparativos 17' - 18' (Polímeros reales)

Caso	CTA	Relación de concentración de CTA en 1ª zona de reacción/última zona de reacción (Z ₁ /Z _i)	Productividad de hipercompresor total en toneladas/h	Salida de polímero en toneladas/h
Límite comparativo 17'	PA	1,37	56,4	15,9
Límite comparativo 18'	PA	0,71	56,1	15,8

Tabla 7: propiedades de polímero de los Ejemplos de límite comparativos 17' y 18' (Polímeros reales)

Caso	Índice de fundición	Densidad (rápida)	G' (G''=500 Pa, 170C)	Elasticidad de fundición	Mn	Mw
	g/10 min	g/cm ³	Pa	cN	g/mol	g/mol
Límite comparativo 17'	4,36	0,9246	67	1,24	14.900	71.700
Límite comparativo 18'	4,14	0,9239	99	2,23	13.800	79.800

10 *Descripción del diagrama de flujo usado en el Ejemplo de límite comparativo 17' (Polimerización real)*

La Figura 12 muestra el esquema de flujo del proceso de polimerización a alta presión con un reactor tubular, usado para producir el Ejemplo comparativo 17. La corriente (1), reposición de etileno, se comprime junto con la salida del elevador mediante el sistema de compresor primario, lo que da como resultado el flujo (3). La corriente (3) se alimenta junto con etileno adicional desde la corriente de reciclado a alta presión (19) a través de la línea 5 hasta la parte del hipercompresor que alimenta la parte lateral (8) del reactor. La parte del hipercompresor que alimenta la corriente delantera (9) recibe la alimentación de etileno a través de la línea (19) y (5) desde la corriente de reciclado a alta presión (19). La línea (6) y la línea (7) representan cada línea separada para la alimentación, por separado, del CTA y el agente de ramificación a la línea (4) y la línea (5), respectivamente. La información sobre el sistema de reactor se puede encontrar a continuación. En el reactor, la polimerización se inicia con la ayuda de sistemas de iniciación de radicales libres, inyectados y/o activados en la entrada de cada zona de reacción. La temperatura máxima en cada zona de reacción se controla en un punto de ajuste mediante la regulación de la concentración y/o la cantidad de alimentación del sistema de iniciación al inicio de cada zona de reacción. Después de terminar la reacción y haber aplicado múltiples etapas de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza y/o se enfría en (10) y se separa la etapa.

15

20

Descripción del diagrama de flujo usado en el Ejemplo de límite comparativo 18' (Polimerización real)

25

La Figura 13 muestra el esquema de flujo del proceso de polimerización a alta presión con un reactor tubular, usado para producir el Ejemplo comparativo 18. La corriente (1), reposición de etileno, se comprime junto con la salida del elevador mediante el sistema de compresor primario, lo que da como resultado el flujo (3). La corriente (2) se combina con la corriente de reciclado a alta presión (19) y se alimenta a través de la línea 5 a la parte de hipercompresor que

5 alimenta la parte delantera (9) del reactor. La parte de hipercompresor que alimenta la corriente lateral (8) recibe la alimentación de etileno a través de la línea (4). La línea (4) recibe la alimentación de etileno desde la línea (18). El CTA se alimenta a través de la línea (23). La línea 22 es una línea opcional para alimentar un componente de CTA, pero no se usó en este Ejemplo. El hipercompresor presuriza las corrientes de alimentación de etileno hasta un nivel suficiente para alimentar el reactor tubular a alta presión (reactor).

10 La corriente (6) y/o la corriente (7) representan la alimentación de polieno. La información sobre el sistema de reactor se puede encontrar a continuación. En el reactor, la polimerización se inicia con la ayuda de sistemas de iniciación de radicales libres, inyectados y/o activados en la entrada de cada zona de reacción. La temperatura máxima en cada zona de reacción se controla en un punto de ajuste mediante la regulación de la concentración y/o la cantidad de alimentación del sistema de iniciación al inicio de cada zona de reacción. Después de terminar la reacción y haber aplicado múltiples etapas de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza y/o enfría en (10) y se separan los procedimientos.

Ejemplo de límite comparativo 17' (Polímero basado en etileno de límite comparativo preparado con PA (Polimerización real)

15 La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción (véase la Figura 12). El etileno no convertido y otros componentes gaseosos en la salida del reactor se reciclaron a través del reciclado a alta presión y el reciclado a baja presión y se comprimieron y distribuyeron a través de los sistemas de compresor elevador, compresor primario e hipercompresor (secundario), de acuerdo con el esquema de flujo, como se muestra en la Figura 12. Esta configuración conduce a las relaciones más altas de la concentración de CTA ($Z_1/Z_3 = 1,37$) en la alimentación basada en etileno delantera frente a las concentraciones de CTA en corrientes de alimentación basadas en etileno secuenciales (como se ha explicado en los apartados anteriores).

20 En cada zona de reacción, la polimerización se inició con peróxidos orgánicos, como se describe en la Tabla 4. Después de alcanzar la primera temperatura de pico en la zona de reacción 1, el medio de reacción se enfrió con agua presurizada. En la salida de la primera zona de reacción, el medio de reacción se enfrió adicionalmente mediante la inyección de una corriente de alimentación fría rica en etileno y la reacción se inició de nuevo, mediante la alimentación de un sistema de peróxido orgánico a la zona de reacción. Este proceso se repitió al final de la segunda zona de reacción, a fin de permitir una polimerización adicional en la tercera zona de reacción.

25 La relación en peso de las corrientes de alimentación ricas en etileno respecto a las tres zonas de reacción fue de 1,00:0,60:0,40. En cuanto al agente de transferencia de cadena, se usó propionaldehído (PA) y este estaba presente en cada entrada de reactor, que se origina a partir de los flujos de reciclado a baja y alta presión (n.º 13 y n.º 15), así como de las corrientes 6 y 7 de reposición de CTA inyectadas. El etileno de reposición se alimenta a través de la corriente n.º 1.

Límite comparativo 18' (Polímero basado en etileno de límite comparativo preparado con PA) (Polimerización real)

35 La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción (véase la Figura 13). El etileno no convertido y otros componentes gaseosos en la salida del reactor se reciclaron a través del reciclado a alta presión y el reciclado a baja presión y se comprimieron y distribuyeron a través de los sistemas de compresor elevador, compresor primario e hipercompresor (secundario), de acuerdo con el esquema de flujo, como se muestra en la Figura 13. Esta configuración conduce a las relaciones más bajas de la concentración de CTA ($Z_1/Z_3 = 0,61$) en la alimentación basada en etileno delantera frente a las concentraciones de CTA en corrientes de alimentación basadas en etileno secuenciales.

40 En cada zona de reacción, la polimerización se inició con peróxidos orgánicos, como se describe en la Tabla 4. Después de alcanzar la primera temperatura de pico en la zona de reacción 1, el medio de reacción se enfrió con agua presurizada. En la salida de la primera zona de reacción, el medio de reacción se enfrió adicionalmente mediante la inyección de una corriente de alimentación fría rica en etileno (n.º 20) y la reacción se inició de nuevo, mediante la alimentación de un sistema de peróxido orgánico a la zona de reacción. Este proceso se repitió al final de la segunda zona de reacción, a fin de permitir una polimerización adicional en la tercera zona de reacción.

45 La relación en peso de las corrientes de alimentación ricas en etileno respecto a las tres zonas de reacción fue de 1,00:0,60:0,40. En cuanto al agente de transferencia de cadena, se usó propionaldehído (PA) y este estaba presente en cada entrada de reactor, que se origina a partir de los flujos de reciclado a baja y alta presión (n.º 13 y n.º 15), así como de la corriente n.º 23 de reposición de CTA inyectada. El etileno de reposición se alimenta a través de la corriente n.º 1.

50 Las relaciones de Z_1/Z_3 reales calculadas a partir de polímeros reales (Extremo comparativo 17 y 18) son muy próximas a las relaciones calculadas a partir del modelo de equilibrio de masa con la misma configuración de reactor (véanse los casos Extremos comparativos 5 y 6 en la Tabla 1). Se halla una ligera diferencia entre el Extremo comparativo 6 (cálculo) y el Extremo comparativo 18 (real), donde las Z_1/Z_3 son de 0,63 y 0,71. Esto se podría deber a los diferentes índices de fundición aplicados entre el cálculo y la operación de la planta.

55 Finalmente, las curvas de distribución de peso molecular (MWD) de las mediciones convencionales de GPC se han realizado para los Extremos comparativos 17 y 18 y se muestran en la Figura 14. Además, los M_w y M_n de los polímeros producidos también se han mostrado en la Tabla 7. Se ilustran claramente las propiedades de polímero

muy estrechas (Extremo comparativo 17) y la MWD muy amplia en la operación de Extremo comparativo 18 correspondientes a las Z_1/Z_i de 1,37 y 0,71, respectivamente. Esos datos experimentales han demostrado el concepto estudiado en la presente invención.

Resumen de los resultados

5 Los resultados de la invención muestran la posibilidad de controlar de manera continua la MWD de los polímeros producidos a través del control de flexibilidad de la distribución de etileno de reposición a la parte delantera (1ª zona de reacción) de un reactor tubular. La distribución de etileno de reposición sobre las zonas de reacción se puede hacer a través de un dispositivo de control con un sistema de válvula de control. Mediante esta aplicación, la relación de Z_1/Z_3 podría ser inferior o superior a 1 en la MWD ancha o estrecha, respectivamente, por tanto, la MWD se podría controlar de manera continua sin ningún efecto sobre otras condiciones de operación, tales como la presión o temperatura de entrada del reactor. Por otra parte, la influencia de las configuraciones de reactor, el tipo de CTA (valor de Cs), así como los niveles de conversión de etileno se ha descrito completamente. Curiosamente, se encuentra que casi no hay ningún impacto adicional en la Z_1/Z_i por la distribución de CTA de reposición, cuando se aplican CTA con valores de Cs muy bajos. En cambio, el efecto sobre la Z_1/Z_i aumenta significativamente cuando se usan CTA con valores de Cs más altos. Asimismo, un CTA que se comporta adicionalmente como comonomero aumentará el impacto de la distribución de reposición de CTA en la Z_1/Z_i .

20 Los polímeros preparados en una planta a relaciones de Z_1/Z_i extremas se usaron para demostrar el impacto de la relación de Z_1/Z_i sobre la MWD y otras propiedades reológicas medidas. Por ejemplo, (i) la totalidad de PA a la parte delantera, en combinación con la totalidad de etileno de reposición a la parte lateral, dan una elasticidad de fundición baja, lo que indica una MWD muy estrecha (como se mide a partir de la técnica de GPC) y (ii) la totalidad de PA enviada a la parte lateral, en combinación con la totalidad de etileno de reposición a la parte delantera, dan como resultado una elasticidad de fundición muy alta, lo que indica una MWD muy amplia. La invención permite la operación de manera continua entre los extremos en las propiedades de producto, lo que hace, por tanto, que el proceso sea eficaz y su capacidad de producto sea flexible y versátil.

25

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de polimerización a alta presión para formar un polímero basado en etileno, comprendiendo el proceso al menos la siguiente etapa:
- 5 polimerizar una mezcla de reacción que comprende etileno, usando una configuración de reactor que comprende (A) al menos dos zonas de reacción, una primera zona de reacción (zona de reacción 1) y una zona de reacción i (zona de reacción i donde $i \geq 2$), (B) al menos dos corrientes de alimentación de etileno, comprendiendo cada corriente de alimentación un porcentaje del etileno de reposición total alimentado al proceso de polimerización, en el que se envía una primera corriente de alimentación de etileno a la zona de reacción 1 y se envía una segunda corriente de alimentación de etileno a la zona de reacción i , y (C) un sistema de control para controlar el porcentaje del etileno de reposición total en la corriente de alimentación de etileno enviada a la zona de reacción 1 y el porcentaje del etileno de reposición total en la corriente de alimentación de etileno enviada a la zona de reacción i ;
- 10 en donde cada una de las primera y segunda corrientes de alimentación de etileno comprende, además, un porcentaje del total de al menos un sistema de reposición de CTA alimentado al proceso de polimerización a alta presión, en donde el al menos un sistema de reposición de CTA comprende al menos un CTA,
- 15 en donde la configuración de reactor comprende, además, al menos un analizador para la medición de la concentración del al menos un CTA de una de las primera y segunda corrientes de alimentación de etileno de la configuración de reactor o la determinación de una propiedad del polímero basado en etileno producido mediante el proceso de polimerización a alta presión, en donde la propiedad del polímero basado en etileno se selecciona del grupo que consiste en resistencia de fundición, elasticidad de fundición y propiedades reológicas.
- 20 2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el sistema de control comprende una válvula en una línea a través de la que se suministra una corriente de alimentación de etileno a una zona de reacción.
3. El proceso de la reivindicación 2, en donde la válvula es una válvula de tres puertos.
4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde un analizador y una válvula del sistema de control se conectan a través de un bucle de realimentación.
- 25 5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el analizador es al menos uno de un cromatógrafo de gases o un espectrómetro de infrarrojos.
6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la propiedad medida del polímero basado en etileno es al menos una de una propiedad reológica o una propiedad óptica.
- 30 7. El proceso de la reivindicación 6, en donde la propiedad reológica es al menos una de resistencia de fundición y elasticidad de fundición.
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el porcentaje de etileno de reposición en cada una de las primera y segunda corrientes de alimentación de etileno es del 1 al 99 %.

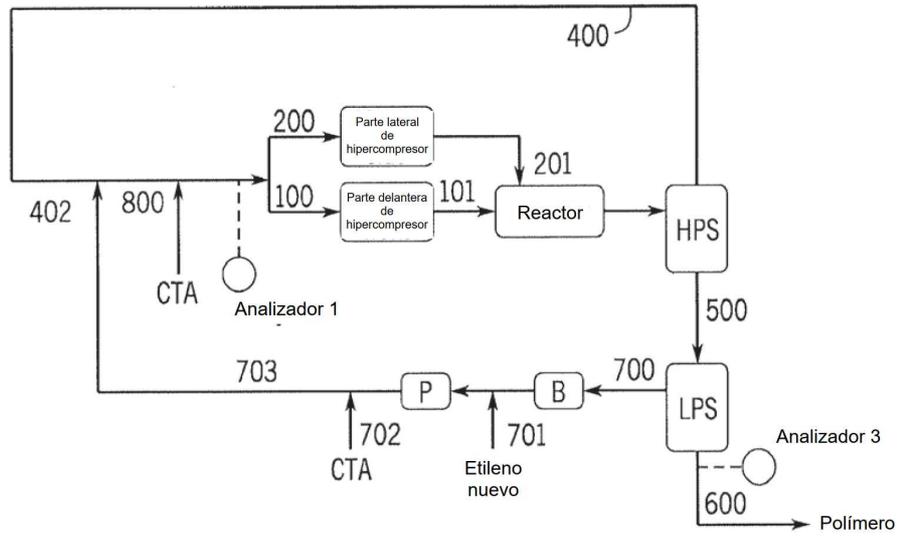


Diagrama de flujo del proceso comparativo de la polimerización a alta presión comparativa

FIG. 1

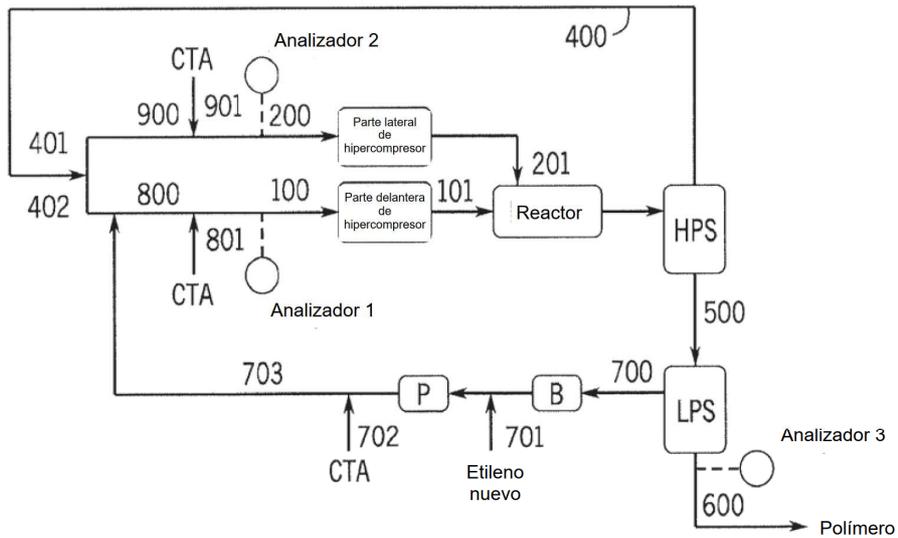


Diagrama de flujo del proceso comparativo con la totalidad de alimentación de etileno de reposición (nuevo) a la parte delantera (zona de reacción 1)

FIG. 2

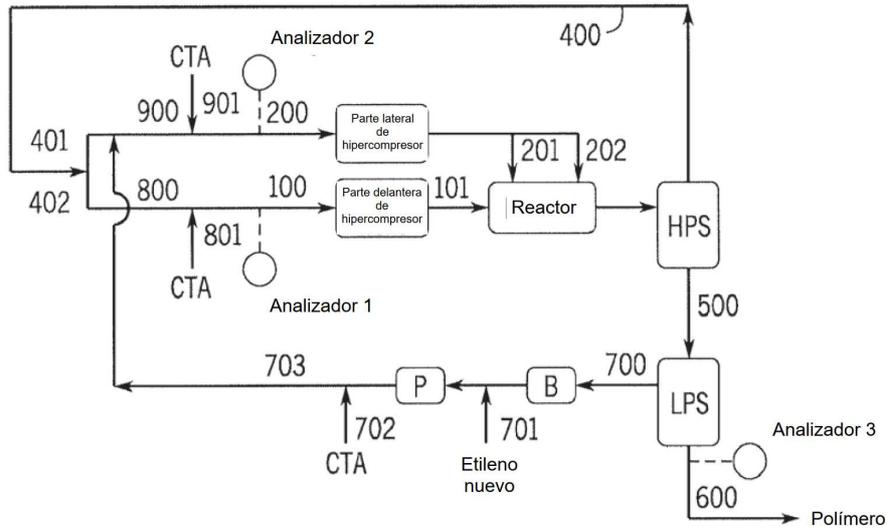
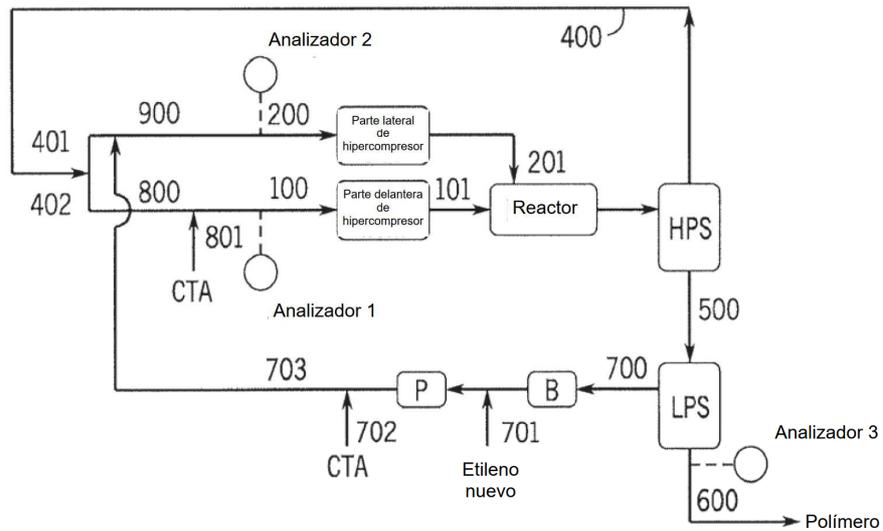


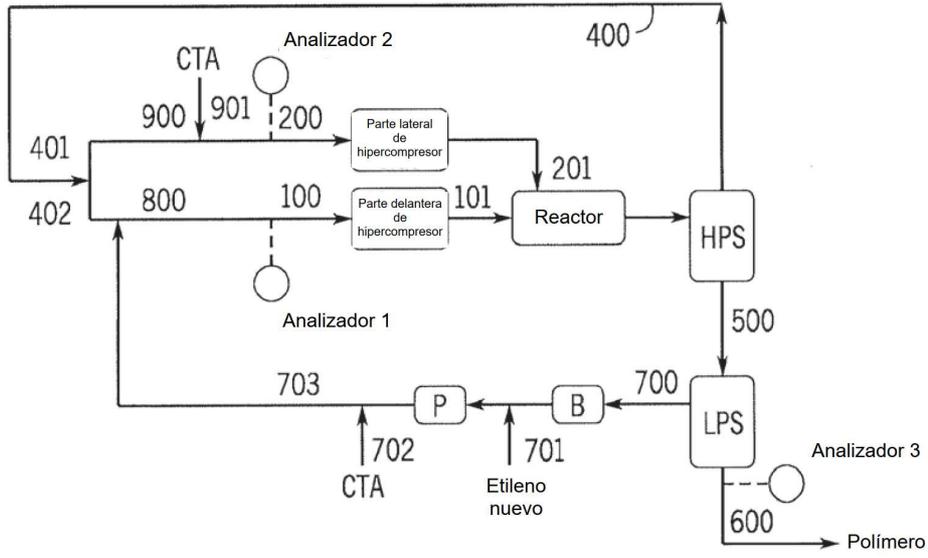
Diagrama de flujo del proceso comparativo con la totalidad de alimentación de etileno de reposición (nuevo) a la parte lateral del reactor

FIG. 3



Extremo comparativo donde la totalidad de etileno de reposición (nuevo) se alimenta a la parte lateral y la totalidad de CTA se alimenta a la parte delantera

FIG. 4



Extremo comparativo de la totalidad de alimentación delantera de etileno de reposición (nuevo) y la totalidad de alimentación lateral de CTA

FIG. 5

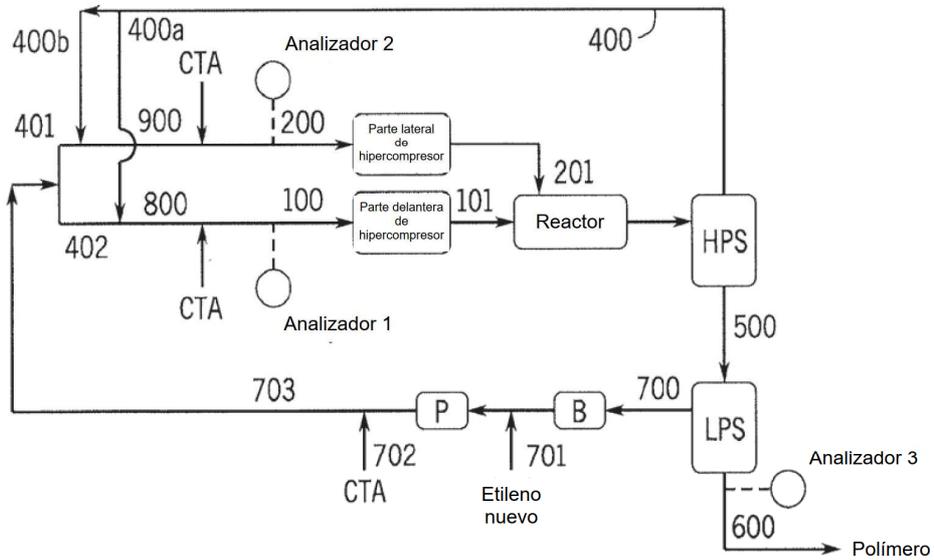


Diagrama de flujo del proceso comparativo de la distribución de flujo de reciclado a alta presión al reactor

FIG. 6

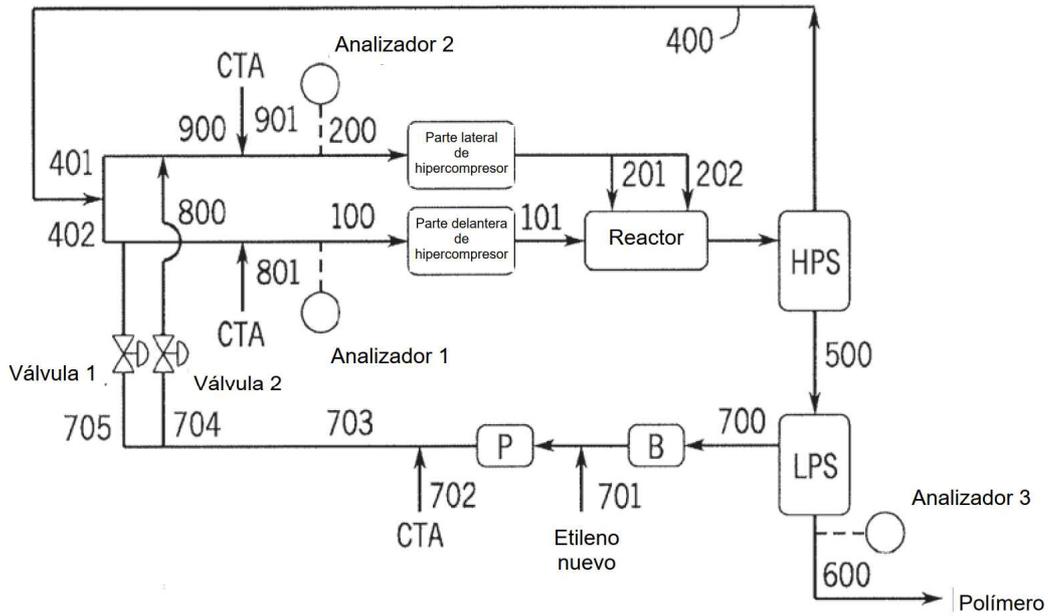
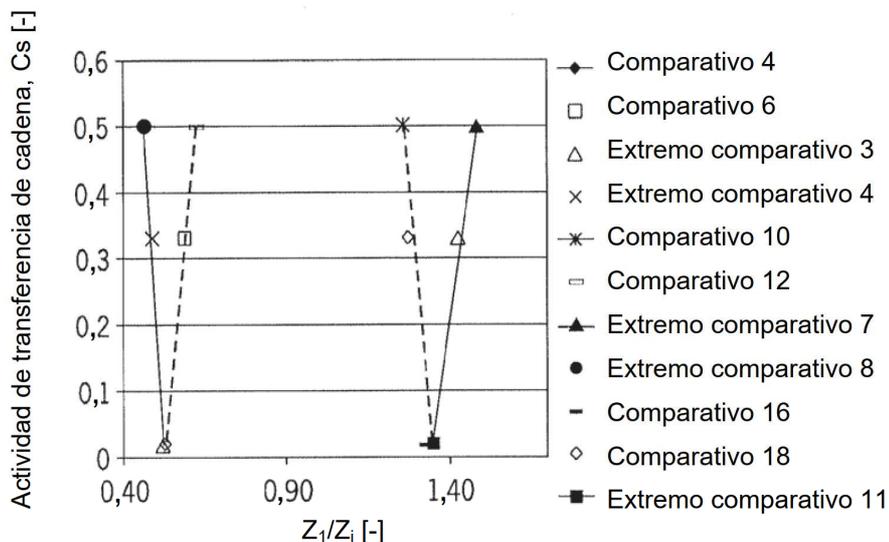


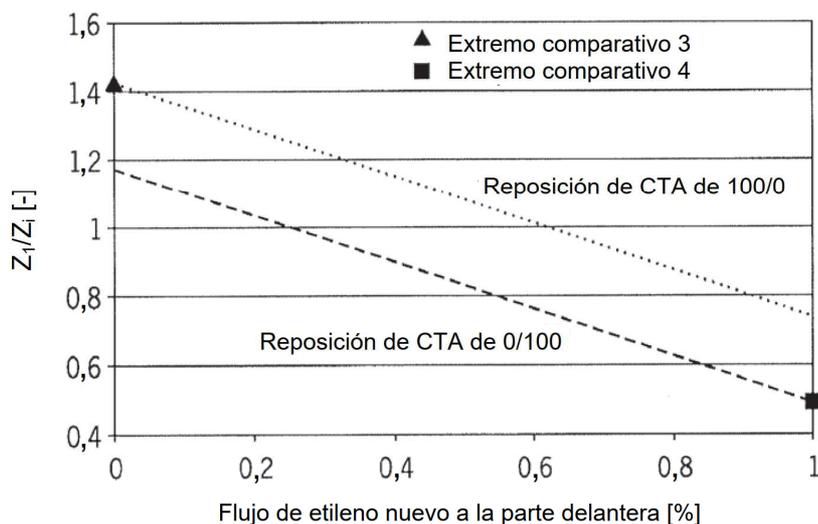
Diagrama de flujo del proceso de la invención del control flexible de la distribución de etileno de reposición (nuevo)

FIG. 7



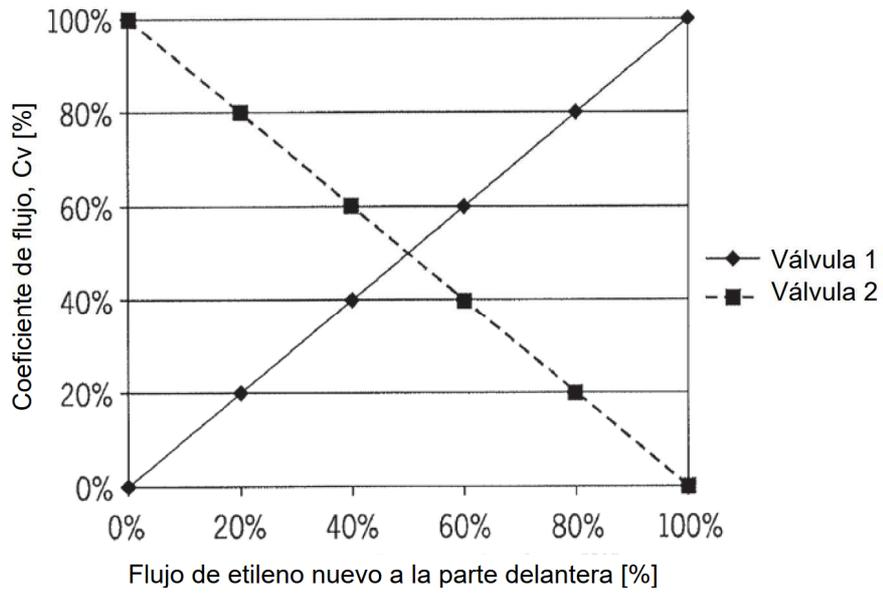
Influencia del valor de CTA en las relaciones de Z_1/Z_i en las polimerizaciones a alta presión con distribuciones máximas de etileno de reposición y/o CTA de reposición. La configuración de reactor usada es 40/60/0. La línea discontinua es 5 en las distribuciones de etileno de reposición únicamente (relación proporcional de CTA de reposición distribuida sobre las corrientes de alimentación de etileno). Las líneas continuas muestran las distribuciones extremas del etileno de reposición y el CTA de reposición. El control de las relaciones de Z_1/Z_i entre las mismas es de la invención.

FIG. 8



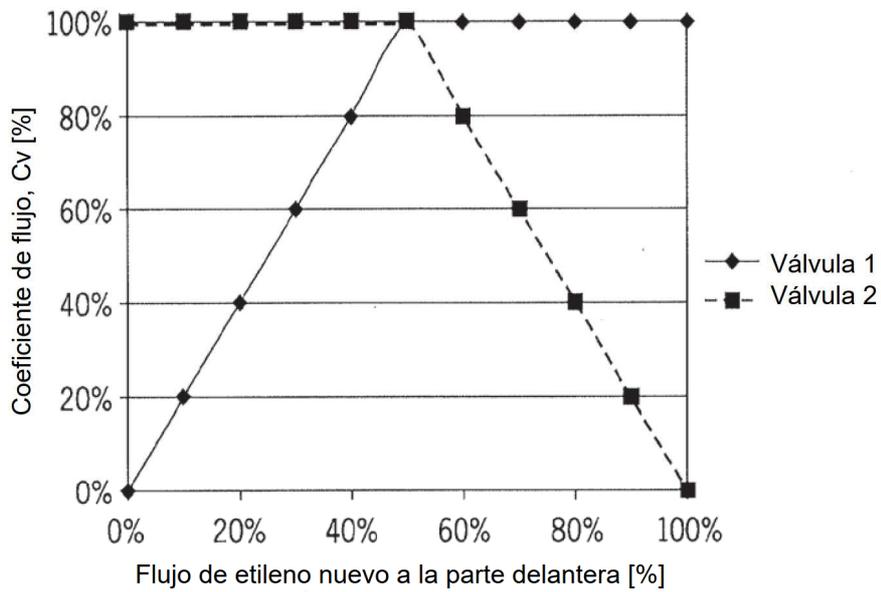
el espacio de operación de la invención en las relaciones de Z_1/Z_i , al tiempo que se aplican distribuciones variables del etileno de reposición y el CTA de reposición en una configuración de reactor de 60/40/0, al tiempo que se aplica un CTA con una $C_s = 0,33$. La posibilidad de operar en el área de las líneas discontinuas entre las mismas es de la invención.

FIG. 9



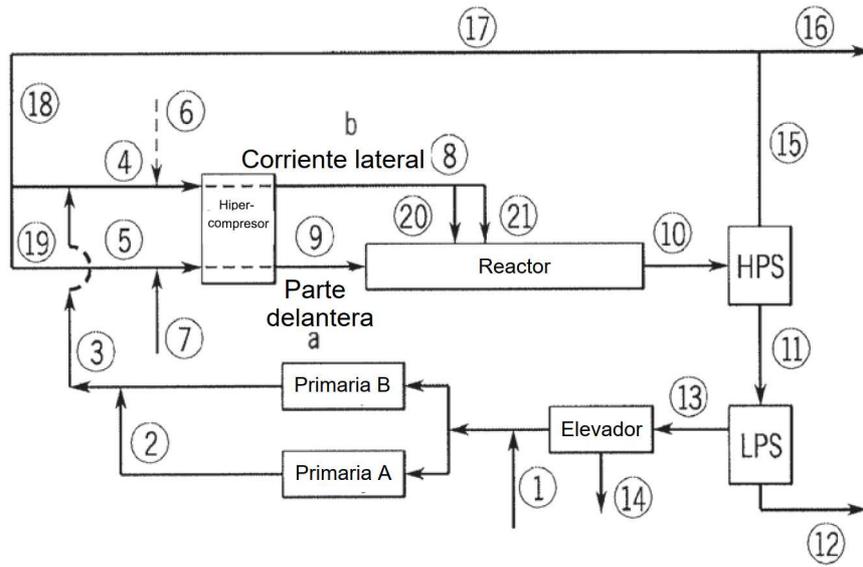
Ejemplo de control de la distribución de etileno de reposición a la 1ª zona de reacción en función del cambio del coeficiente de flujo (Cv) en un sistema de control de válvula.

FIG. 10



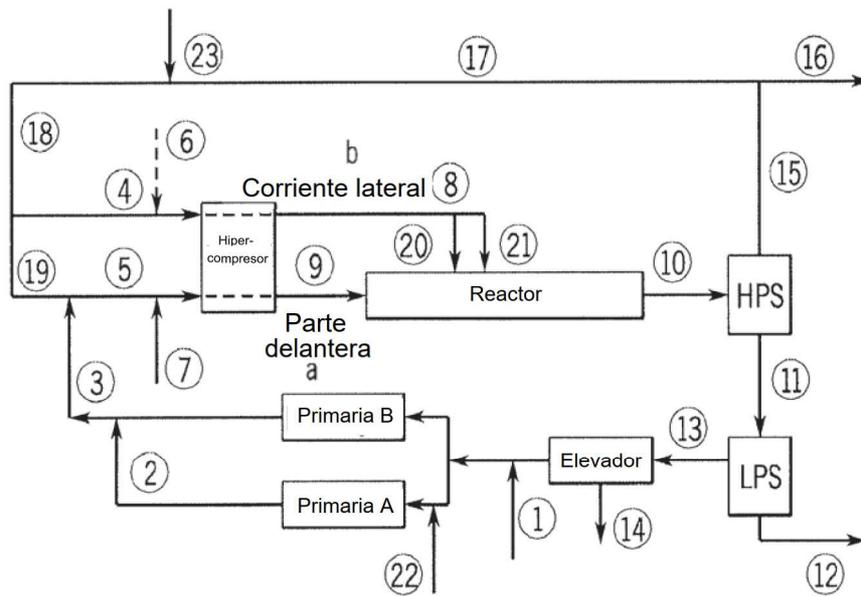
Otro Ejemplo de control de la distribución de etileno de reposición a la 1ª zona de reacción como zona funcional en función del cambio del coeficiente de flujo (Cv) en un sistema de control de válvula.

FIG. 11



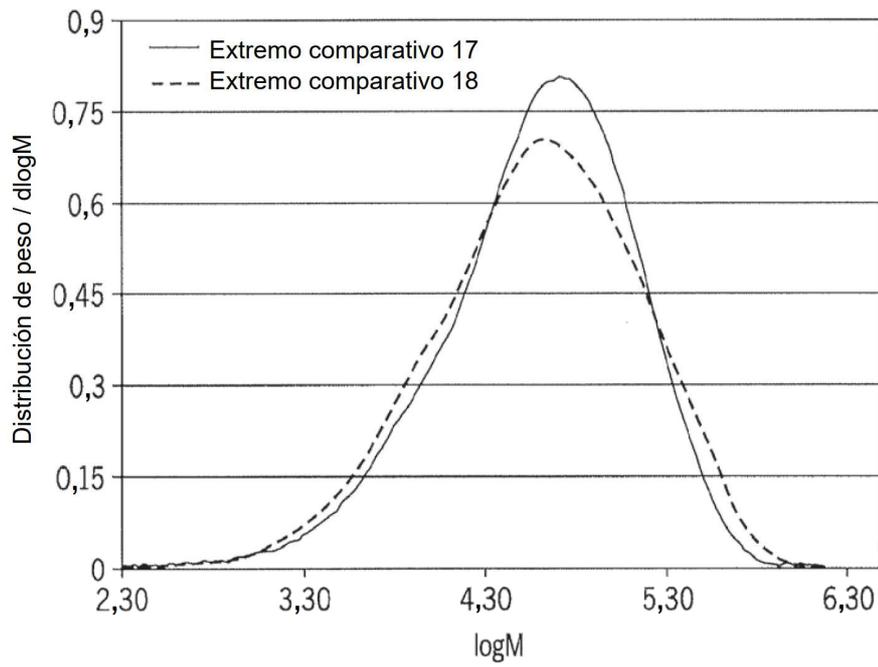
Esquema de flujo del proceso del Extremo comparativo 17 (parte delantera de PA)

FIG. 12



Esquema de flujo del proceso del Extremo comparativo 18 (parte lateral de PA)

FIG. 13



Distribuciones MWD de GPC convencional del Extremo comparativo 17 y 18.

FIG. 14