

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 417 485**

51 Int. Cl.:

**C08F 6/00** (2006.01)

**C08F 6/28** (2006.01)

**C08L 23/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2003 E 08167784 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2013 EP 2019119**

54 Título: **Tratamiento de un polímero**

30 Prioridad:

**30.10.2002 GB 0225273**

**03.07.2003 GB 0315619**

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

**08.08.2013**

73 Titular/es:

**INEOS MANUFACTURING BELGIUM NV (100.0%)  
SCHELDELAAN 482  
2040 ANTWERPEN, BE**

72 Inventor/es:

**COUSIN, FREDERIC;  
WALWORTH, BRENT y  
MARISSAL, DANIEL**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 417 485 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

Tratamiento de un polímero

5 La presente invención se refiere a un proceso para la retirada del material volátil de un polímero particulado, y más en particular a la retirada de trazas de constituyentes volátiles de un polímero en forma de pellas, polvo de polímero o material polimérico granular.

Aunque la presente invención en principio se puede aplicar a cualquier polímero particulado para la retirada de sus partes volátiles, la siguiente descripción se refiere principalmente a la aplicación del proceso para la retirada de materiales volátiles de poliolefinas particuladas.

10 Las poliolefinas preparadas mediante polimerización o copolimerización catalítica de olefinas, por ejemplo, etileno, propileno u olefinas superiores tales como alfa-olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> en general se someten a un proceso para la retirada del grueso del monómero sin reaccionar antes de ser procesadas en artículos útiles. Dichos procesos para la retirada de monómeros sin reaccionar en general suponen un procedimiento de separación y recuperación del monómero, en donde el grueso del monómero sin reaccionar asociado al producto de la poliolefina se separa de ella cuando la poliolefina se extrae por primera vez del reactor de polimerización. Los procesos para esta separación y recuperación iniciales del monómero dependen de la tecnología particular utilizada para la reacción de polimerización. Por ejemplo, en la (co)polimerización de olefinas en fase gaseosa, el producto poliolefina normalmente es un polvo fino fluidizado mediante, o agitado en, una atmósfera que comprende el monómero(s) gaseoso(s). El monómero se puede separar y recuperar del proceso en fase gaseosa, por ejemplo, mediante el aislamiento de una corriente continua del producto polimérico particulado asociado a al menos algo de gas, y opcionalmente algo de líquido, que comprende monómero sin reaccionar; la reducción de la presión y la recirculación de los componentes volátiles al reactor; y la purga del componente polimérico con gas inerte, por ejemplo, nitrógeno o dióxido de carbono. El documento WO 01/097940 desvela un proceso para la desgasificación de un polímero particulado producido en una polimerización en suspensión, pero no se describe el tratamiento posterior del polímero.

25 Así, los materiales volátiles mencionados a lo largo de toda esta memoria descriptiva pueden ser, por ejemplo, el o los propios monómeros, oligómeros, cualquier disolvente o diluyente utilizado en la polimerización, los materiales catalizadores o sus productos derivados, aditivos de la polimerización (por ejemplo, reguladores del peso molecular), impurezas presentes en cualquiera de los materiales utilizados en la polimerización, o materiales empleados para lubricar partes móviles de los reactores. Dichas sustancias volátiles también pueden proceder de la degradación o inter-reacción de los propios componentes de polimerización y/o sus productos. La presencia de dichas sustancias volátiles en el polímero final en general no es deseable y puede dar lugar, por ejemplo, a olores no deseados en los artículos fabricados con él, o puede producir manchas en artículos alimentarios envasados en recipientes fabricados a partir del polímero, o manchas en el agua procedente de los sistemas de tuberías de agua potable. La presencia de materiales volátiles inflamables también puede presentar riesgo de incendio o explosión. Asimismo, dichos materiales volátiles pueden tener propiedades tóxicas, irritantes u otras propiedades farmacológicas no deseables que normalmente hacen que su retirada sea deseable o incluso esencial.

La producción de sustancias volátiles en el polímero también se puede producir durante la formación de pellas del polímero, por ejemplo, mediante degradación térmica del propio polímero, o mediante la degradación de aditivos empleados en el proceso de formación de pellas.

40 El documento GB-A-1272778 se refiere a un proceso para la retirada de constituyentes volátiles de polímeros olefínicos particulados que se han producido mediante la polimerización en fase gaseosa de monómeros, por ejemplo, de etileno o propileno, al tratar una capa del polímero, cuyas partículas tienen un diámetro medio de entre 10 y 50 micrómetros, con una corriente de gas inerte a una temperatura comprendida entre al menos 80 °C y al menos 5 °C por debajo de la fusión cristalina del polímero en la zona de tratamiento, al tiempo que se mantiene la capa en agitación vigorosa.

45 El documento EP-A-0047077 se refiere a un proceso para la retirada de monómeros gaseosos sin polimerizar a partir de polímeros olefínicos sólidos introduciendo el polímero (por ejemplo, en forma granular) en un reactor de purga, poniendo en contacto el polímero en el reactor de purga con una corriente de purga de un gas inerte a contracorriente para arrastrar los gases del monómero que se desprenden del polímero, y la recirculación de una parte de la corriente de monómero gaseoso-gas inerte resultante al reactor de purga.

La presente invención se refiere a un método mejorado para la retirada de trazas de material volátil, por ejemplo, monómero sin reaccionar, oligómeros u otros constituyentes volátiles tales como productos disolventes o de degradación, a partir de materiales poliméricos particulados, en especial polímeros preparados mediante la polimerización catalítica de monómeros orgánicos.

En particular, la presente invención se refiere a la retirada de materiales volátiles a partir de materiales poliméricos particulados, preferentemente poliolefinas particuladas, que previamente se han sometido a al menos un proceso para la separación del monómero sin reaccionar, por ejemplo, mediante procesos como los descritos en los documentos GB-A-1272778 y EP-A-047077.

5 La presente invención proporciona un proceso para la separación del material volátil a partir de un polímero particulado que se ha liberado sustancialmente de monómeros sin reaccionar en una etapa de separación previa, que comprende

(a) introducir el polímero particulado en un reactor de purga y hacer que se mueva a través del reactor sustancialmente en modo de flujo pistón,

10 (b) calentar el polímero particulado en el reactor de purga a una temperatura superior a 30 °C pero no lo suficientemente elevada para provocar que las partículas se aglomeren, y/o mantener el polímero a una temperatura en este intervalo en el reactor de purga,

(c) introducir gas en el reactor de purga para retirar el material volátil del mismo, retirando el polímero particulado del reactor de purga,

15 en el que sustancialmente todo el calentamiento de las partículas que se produce en el reactor de purga se consigue con el precalentamiento del gas introducido en el reactor de purga, y la suspensión polimérica descargada del reactor de polimerización se somete a una liberación de presión de tal manera que el diluyente se evapora y se forma una mezcla de poliolefina/gas en un reactor colector, y se utiliza un reactor concentrador entre el reactor colector y el reactor de purga.

20 Por "modo de flujo pistón" se quiere decir a lo largo de esta memoria descriptiva que el flujo del polímero particulado a través del reactor pertinente se produce de tal forma que hay poca o nada de mezcla axial a medida que el polímero particulado viaja a través del reactor, garantizando así que el tiempo de residencia de las partículas es sustancialmente uniforme. El "flujo pistón" a veces se denomina en la técnica como "flujo másico", especialmente cuando el flujo en consideración es el movimiento de materiales particulados sólidos. Una definición alternativa es  
 25 que las características de flujo del polímero particulado en el reactor de purga son tales que la desviación estándar del tiempo de residencia preferentemente no es superior al 20%, e incluso más preferentemente no superior al 10% del tiempo de residencia del polímero particulado en el reactor de purga.

Preferentemente el gas introducido en el reactor de purga se introduce a contracorriente con respecto al movimiento del polímero particulado.

30 El polímero particulado a partir del cual se desea retirar el material volátil puede ser, por ejemplo, polvo polimérico, polímero en forma de pellas o material granular que ya haya sido sometido a una etapa primaria de separación del monómero. En el caso de que el polímero particulado se haya preparado en presencia de un catalizador que contiene un metal de transición, preferentemente todos los restos del catalizador presentes en el polímero se han desactivado antes de tratar el polímero de acuerdo con el proceso de la presente invención. Preferentemente, el  
 35 polímero particulado es polvo de poliolefina, pellas o material granular que se ha preparado mediante la polimerización o (co)polimerización de una o más 1-olefinas monoméricas, en fase gaseosa, en fase líquida (por ejemplo, utilizando las denominadas condiciones de polimerización "en forma de partícula"), o en fase de solución, o a partir del proceso a alta presión y alta temperatura (con frecuencia denominado "proceso a alta presión"). De manera alternativa, las poliolefinas particuladas pueden ser poliolefinas que hayan sido convertidas en otra forma  
 40 particulada, por ejemplo, mediante granulación o formación de pellas. Preferentemente, la poliolefina particulada es un polímero en forma de pellas, más preferentemente una poliolefina en forma de pellas. Por consiguiente también se prefiere que antes de introducirla en el reactor de purga, la poliolefina particulada haya pasado a través de una extrusora para la formación de pellas.

45 La cantidad de material volátil (excluyendo el agua) presente en el polímero introducido en el reactor de purga, tal y como se mide mediante cromatografía (método KWS, cromatografía de carbono-hidrógeno), preferentemente no es superior a 500 ppm (partes por millón en peso), más preferentemente no superior a 300 ppm, e incluso más preferentemente no superior a 100 ppm. La cantidad de material volátil (excluyendo el agua) presente en el polímero que abandona el reactor de purga después del tratamiento de acuerdo con la invención, tal y como se mide mediante cromatografía (método KWS, cromatografía de carbono-hidrógeno), preferentemente no es superior a 300  
 50 ppm (partes por millón en peso), más preferentemente no superior a 200 ppm, e incluso más preferentemente no superior a 100 ppm. La reducción en la cantidad de material volátil (excluyendo el agua) presente en el polímero que abandona el reactor de purga después del tratamiento de acuerdo con la invención en comparación con la que entra en el reactor de purga, tal y como se mide mediante cromatografía (método KWS, cromatografía de carbono-hidrógeno), es superior a 300 ppm (partes por millón en peso), más preferentemente superior a 500 ppm.

Esta reducción significativa en el contenido de material volátil tiene un efecto significativamente beneficioso sobre las propiedades organolépticas del polímero final. La invención puede reducir la calificación del sabor de un polietileno de alta densidad de acuerdo con el proceso KTW de 2-3 hasta 1-1,5.

5 El polímero particulado introducido en el reactor de purga se puede precalentar antes de entrar en el reactor de purga, o se puede calentar únicamente en el propio reactor de purga. El polímero particulado se puede introducir en el reactor de precalentamiento de forma intermitente, de forma continua, como lote, o en forma discontinua. Preferentemente se introduce de forma continua. Preferentemente el polímero particulado se desplaza a través del reactor de precalentamiento sustancialmente en modo de flujo pistón. La temperatura a la cual se calienta el polímero particulado en el reactor de precalentamiento puede ser de al menos 30 °C, y de hasta 70 °C o superior, siempre que la temperatura no sea lo suficientemente elevada para provocar que las partículas se aglomeren. Como simple orientación, la temperatura no debe superar los 5 °C aproximadamente por debajo de la temperatura de ablandamiento de Vicat. El polímero particulado preferentemente se introduce en el reactor de calentamiento utilizando una técnica de transporte neumático. Si se utiliza un reactor de precalentamiento, puede estar provisto, si se desea, de medios para pasar un gas de purga a contracorriente con respecto al movimiento del polímero particulado a través del reactor. Si se desea, se puede utilizar gas caliente, por ejemplo, nitrógeno caliente, para calentar el polímero particulado en el reactor de precalentamiento. De manera alternativa, el reactor de precalentamiento se calienta utilizando un equipo industrial convencional, por ejemplo, una camisa de vapor o de agua caliente.

20 En el caso de que el polímero particulado esté en forma de pellas, las pellas se pueden introducir, si se desea, directamente desde la máquina de formación de pellas al reactor de purga, o al reactor de calentamiento si se utiliza uno. La introducción de las pellas al reactor de purga o al reactor de calentamiento directamente desde la máquina de formación de pellas puede proporcionar un ahorro adicional en los requerimientos energéticos, especialmente si las pellas que se descargan desde dicha máquina aún retienen calor residual del proceso de formación de pellas. Este ahorro de energía se puede optimizar, por ejemplo, mediante el ajuste conveniente de la temperatura del agua de inactivación de forma que las pellas permanezcan relativamente calientes después de la inactivación, pero no tan calientes como para que se produzca la aglomeración de las pellas.

25 El polímero particulado se introduce en el reactor de purga de cualquier manera conveniente, por ejemplo, utilizando transporte neumático o por medio de dispositivos de alimentación por gravedad que emplean válvulas de alimentación adecuadas entre la fuente y el reactor de purga. Se prefiere la introducción del polímero particulado en el reactor de purga de manera continua.

30 El tiempo de residencia de las partículas en el reactor es sustancialmente idéntico para todas las partículas. Se puede conseguir un flujo pistón utilizando un equipo industrial convencional. Así se prefiere la utilización de un reactor de purga con paredes internas lisas y que tenga una sección transversal uniforme a lo largo de la mayor parte de su longitud. Se puede utilizar una sección transversal troncocónica o ahusada de otra forma, por ejemplo, en la salida del reactor de purga, siempre que el ángulo del cono de descarga esté calculado para garantizar la calidad del flujo pistón del reactor (el ángulo se puede calcular de los resultados de los ensayos de cizalladura, y depende de la naturaleza del polímero particulado a tratar). Los principios del flujo pistón son muy conocidos en la técnica y adoptando estos principios se pueden diseñar fácilmente aparatos adecuados. El reactor de purga preferentemente es tubular y de sección transversal sustancialmente uniforme. La mayor parte puede adoptar la forma de, por ejemplo, un tubo que tiene una sección transversal cuadrada o circular. El reactor de purga es lo más preferentemente un reactor cilíndrico dispuesto verticalmente que tiene una sección cónica en su base que se estrecha en dirección a una salida para el polímero localizada en la parte inferior del reactor. Preferentemente, el reactor de purga está dispuesto verticalmente. Lo más preferentemente el reactor de purga es de sección transversal cilíndrica uniforme a lo largo de la mayor parte de su longitud, y tiene una longitud al menos dos veces su diámetro con el fin de ayudar a garantizar el flujo pistón.

35 El tiempo de residencia de las partículas en el reactor es sustancialmente idéntico para todas las partículas. Se puede conseguir un flujo pistón utilizando un equipo industrial convencional. Así se prefiere la utilización de un reactor de purga con paredes internas lisas y que tenga una sección transversal uniforme a lo largo de la mayor parte de su longitud. Se puede utilizar una sección transversal troncocónica o ahusada de otra forma, por ejemplo, en la salida del reactor de purga, siempre que el ángulo del cono de descarga esté calculado para garantizar la calidad del flujo pistón del reactor (el ángulo se puede calcular de los resultados de los ensayos de cizalladura, y depende de la naturaleza del polímero particulado a tratar). Los principios del flujo pistón son muy conocidos en la técnica y adoptando estos principios se pueden diseñar fácilmente aparatos adecuados. El reactor de purga preferentemente es tubular y de sección transversal sustancialmente uniforme. La mayor parte puede adoptar la forma de, por ejemplo, un tubo que tiene una sección transversal cuadrada o circular. El reactor de purga es lo más preferentemente un reactor cilíndrico dispuesto verticalmente que tiene una sección cónica en su base que se estrecha en dirección a una salida para el polímero localizada en la parte inferior del reactor. Preferentemente, el reactor de purga está dispuesto verticalmente. Lo más preferentemente el reactor de purga es de sección transversal cilíndrica uniforme a lo largo de la mayor parte de su longitud, y tiene una longitud al menos dos veces su diámetro con el fin de ayudar a garantizar el flujo pistón.

40 En una realización el flujo pistón se consigue en un reactor cilíndrico mediante la selección de una válvula particular para controlar la apertura de descarga. La válvula se encuentra en forma de cono vuelto hacia arriba asentado sobre un asiento troncocónico, definiendo así un paso anular cuando la válvula está abierta. Dicha disposición puede impedir la descarga rápida del polímero a través del centro del reactor de purga, que puede ocasionar un flujo no pistón. Cuando se trabaja con dicha disposición, se prefiere que la válvula no esté abierta de forma continua, sino de manera intermitente. Se ha encontrado que esta es la mejor forma de garantizar el flujo pistón. Preferentemente, la válvula está abierta la mitad del tiempo; un ciclo típico es de una apertura de 1-3 minutos, con la misma cantidad de tiempo cerrada, aunque el tiempo exacto naturalmente depende del tamaño del reactor.

45 El caudal y las dimensiones del reactor de purga se disponen de forma conveniente para que el tiempo de residencia del polímero particulado en el reactor de purga esté en el intervalo comprendido entre 0,5 y 16 horas aproximadamente, preferentemente entre 2 y 16 horas, más preferentemente entre 6 y 12 horas. Para ciertas aplicaciones, son necesarias al menos 10 horas.

La temperatura a la cual se calienta el polímero particulado en el reactor de purga convenientemente es de al menos

30 °C, preferentemente de al menos 50 °C, lo más preferentemente de al menos 70 °C o superior, siempre que la temperatura no sea lo suficientemente elevada para provocar que las partículas se aglomeren. Como se mencionaba anteriormente, como simple orientación, la temperatura preferentemente no supera los 5 °C aproximadamente por debajo de la temperatura de ablandamiento de Vicat. Por ejemplo, si la temperatura de ablandamiento de Vicat es de 80 °C, la temperatura máxima a la que el polímero particulado se debe calentar preferentemente no debe ser superior a 75 °C. En el caso de que el polímero particulado sea polietileno de alta densidad que tiene una densidad de al menos 0,945 kg/m<sup>3</sup>, la temperatura de calentamiento en el reactor de purga preferentemente está en el intervalo de 70 a 100 °C. Por otra parte, en caso de que el polímero particulado sea un copolímero de densidad inferior, por ejemplo, un copolímero de etileno con una 1-olefina superior, por ejemplo, que tiene una densidad en el intervalo de 0,915-0,945 kg/m<sup>3</sup>, dicha temperatura preferentemente se encuentra en el intervalo de 60 a 80 °C. En cualquier caso la temperatura no debe ser lo suficientemente elevada para provocar que las partículas se aglomeren. El incumplimiento de esta condición puede producir que el polímero quede bloqueado en los reactores de precalentamiento o de purga, o incluso que forme una masa intratable en estos reactores.

El polímero particulado se puede desplazar a través del reactor de purga utilizando cualquier medio de impulsión adecuado por ejemplo, utilizando un dispositivo de tornillo de Arquímedes o simplemente con la acción de la gravedad. Preferentemente, no obstante, el polímero particulado se mueve con la acción de la gravedad en respuesta a la descarga de sólido en la base del reactor de purga. Preferentemente, el reactor de purga está aislado para retener el calor durante la purga.

El gas preferentemente se hace pasar a través del reactor de purga a contracorriente con respecto al flujo del polímero particulado contenido en él. Por "contracorriente" se quiere decir que el gas se hace pasar a través o contra el flujo de partículas. El gas se calienta antes de su inyección en el reactor de purga. Normalmente el gas es aire. No obstante, si se desea, el aire se puede suplementar con otro gas o gases como por ejemplo, nitrógeno o dióxido de carbono, por ejemplo, si se desea reducir cualquier riesgo potencial de fuego o explosión. No obstante, la presente invención en general se aplica a la reducción de volátiles en polímeros particulados en los cuales el contenido de volátiles ya se encuentra a un nivel relativamente bajo. Por consiguiente, el nivel de volátiles presentes en la corriente gaseosa de purga que sale del reactor de purga normalmente no es superior a 5 mg por litro de gas aproximadamente, preferentemente no superior a 1 mg por litro de gas aproximadamente. Un nivel particularmente preferido es inferior a 150 g/m<sup>3</sup>.

El caudal de gas a través del polímero particulado se mantiene a un nivel inferior al que provocaría la interrupción del flujo pistón del polímero particulado. Este está muy por debajo del caudal que provocaría la fluidización del polímero particulado. En el caso del polímero en forma de pellas, el caudal de gas que se puede tolerar antes del comienzo de la interrupción del flujo pistón en general es sustancialmente superior que para el polímero pulverizado. A fin de proporcionar un calentamiento suficiente del polímero, el caudal de gas preferentemente es de al menos 80 l por hora por centímetro cuadrado de sección transversal medida radialmente en la dirección del flujo de polímero particulado a través del reactor de purga (unidades abreviadas en lo sucesivo como l·h<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup>). El caudal máximo que se puede tolerar sin interrumpir el flujo pistón es de 150 l·h<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup>.

A pesar de que todo el gas se puede introducir en el reactor de purga cerca de su parte inferior y se puede soplar en dirección ascendente a través del polímero particulado, esto requiere la utilización de una presión significativa. Hemos encontrado que la extracción de volátiles puede ser igual de eficaz si la mayor parte del gas caliente se introduce en el reactor de purga cerca de la parte superior por donde entra el polímero particulado, con sólo una proporción relativamente pequeña de gas que se introduce por la parte inferior. La introducción de gas cerca de la parte superior del reactor requiere una presión muy inferior, al igual que naturalmente la introducción de una masa mucho más pequeña de flujo de gas en la parte inferior. Se cree que esta disposición es tan eficaz debido a que una vez que el polímero se ha calentado, solo es necesario un flujo de aire relativamente pequeño para retirar los compuestos volátiles. Así, el medio más eficaz para conseguir un polímero particulado caliente que tiene un flujo de gas a su través es introducir la mayor parte del gas necesario para calentar el polímero cerca de la parte superior del reactor. Por consiguiente, se prefiere que al menos una parte del gas que entra en el reactor de purga lo haga en uno o más puntos cercanos a la parte superior del reactor de purga; y se prefiere que cada uno de dichos uno o más puntos esté localizado a un nivel tal que menos del 20% del volumen de partículas en el reactor quede por encima de ese nivel cuando el reactor contiene la cantidad máxima de polímero particulado. También se prefiere que no más del 20%, preferentemente no más del 10% de la masa total de gas que entra en el reactor lo haga cerca de la parte inferior del reactor. En este caso, el caudal de gas que entra cerca de la parte inferior del reactor normalmente es de al menos 0,5 l por hora por centímetro cuadrado de sección transversal medida radialmente en la dirección del flujo de polímero particulado a través del reactor de purga (unidades abreviadas en lo sucesivo como l·h<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup>). Así, por ejemplo, son particularmente útiles caudales de gas comprendidos entre 2 y 10 l·h<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup> que entran en la parte inferior del reactor de purga. También se prefiere que una parte del gas introducido cerca de la parte superior del reactor de purga se descargue directamente en la parte media del reactor, opcionalmente a través de un conducto que se extiende axialmente. Esto ayuda a evitar puntos fríos en el centro del reactor. Preferentemente, flujo másico de gas introducido directamente en la parte media del reactor es del 20-40% aproximadamente, normalmente es un tercio aproximadamente, de lo introducido en el lateral del reactor al mismo nivel. En general, se entiende que la ubicación precisa de los puntos de entrada de gas, los caudales de gas en cada punto de entrada y también las

dimensiones del reactor de purga se calculan en cada caso individual dependiendo del polímero particulado a tratar, y el caudal del polímero, para así obtener una distribución de gas uniforme y un calentamiento/desvolatilización eficaz.

5 A pesar de que sustancialmente todo el calentamiento del polímero particulado está provocado por el gas caliente, la invención no excluye la posibilidad de que haya presentes medios de calentamiento auxiliares, tales como un intercambiador de calor colocado en el centro cerca de la parte superior del reactor de purga para así garantizar el calentamiento adecuado del centro del reactor. La presión en el reactor de purga puede ser cualquier presión deseada, pero en la práctica en general es satisfactoria la utilización de una presión próxima a la presión atmosférica absoluta (por ejemplo, ligeramente superior a  $10^5 \text{ Nm}^{-2}$  (1 bar)) pero inferior a una presión barométrica de  $0,2 \times 10^5$   
10  $\text{Nm}^{-2}$  (200 mbar), puesto que evita la necesidad de utilizar reactores y sopladores presurizados caros. En la práctica, la introducción del gas de purga en el reactor de purga en general provocará un ligero incremento de la presión dentro del mismo.

15 Los materiales volátiles se difunden desde el polímero particulado en el reactor de purga hacia la corriente gaseosa y se transportan en contracorriente al movimiento del polímero particulado en dirección a la región en la que el polímero particulado se introduce en el reactor. El gas preferentemente se evacúa del reactor de purga utilizando medios de canalización adecuados. El gas evacuado que contiene los volátiles se puede llevar hasta una antorcha o, si se desea recuperar algún componente volátil, por ejemplo, se puede introducir en una unidad de recuperación adecuada. Con frecuencia se encuentra que la concentración de volátiles es tan pequeña (inferior a  $150 \text{ mg/m}^3$ ) que el gas procedente del reactor de purga se puede evacuar directamente a la atmósfera. Preferentemente las  
20 condiciones de procesamiento se mantienen de forma que la concentración de cualquier material volátil inflamable en el gas evacuado del reactor de purga suponga menos del 25%, preferentemente menos del 5% del límite de inflamabilidad del gas. La concentración de dichos materiales volátiles se puede reducir, por ejemplo, al reducir uno o más de los siguientes: (1) el volumen total de polímero particulado en el reactor de purga, (2) el caudal del polímero particulado a través del reactor de purga y (3) la temperatura del polímero particulado en el reactor de purga; o al incrementar el caudal de gas a través del reactor de purga.  
25

El polímero particulado se extrae de forma conveniente del reactor de purga simplemente mediante la fuerza de la gravedad. No obstante, esto puede estar asistido por medios convencionales de transporte industrial para materiales particulados, por ejemplo, válvulas motorizadas o una esclusa giratoria. Los medios de extracción mecánica preferidos incluyen medios de extracción de velocidad variable, por ejemplo, válvulas motorizadas o tornillos motorizados de velocidad variable. El reactor preferentemente está equipado con medios para detectar la cantidad o nivel de polímero particulado contenido en él, por ejemplo, un medio para detectar el nivel de polímero particulado sedimentado en el reactor. Preferentemente, el medio para detectar la cantidad o nivel de polímero particulado dentro del reactor está acoplado al medio de extracción de velocidad variable, por ejemplo, para mantener un volumen constante de polímero particulado dentro del reactor. El acoplamiento se puede conseguir, por ejemplo, por  
30 medios electrónicos o medios mecánicos.  
35

Después de que el polímero particulado haya pasado a través del reactor de purga normalmente aún está caliente y puede requerir su enfriamiento antes de transferirse al almacenamiento o someterse a un tratamiento o procesamiento adicional. Por ejemplo, en el caso de polietileno, si se desea transferir el polímero particulado al almacenamiento utilizando un medio de transporte neumático en fase diluida o densa, se prefiere enfriarlo a una  
40 temperatura inferior a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ , normalmente de  $40\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$ , antes de transferirlo para reducir la posibilidad de que se forme el denominado "cabello de ángel" en las líneas de transporte neumático. El medio utilizado para enfriar el polímero particulado, si lo hubiere, puede comprender, por ejemplo, un equipo convencional de enfriamiento industrial de particulados. Se puede utilizar enfriamiento con aire o agua. Por ejemplo, el polímero particulado caliente se puede introducir en un refrigerador de lecho fluidizado gaseoso que funcione en condiciones continuas o discontinuas. El aire utilizado para la refrigeración posteriormente se puede introducir en la alimentación del aire caliente que se ha de introducir en el reactor de purga con el fin de reducir los costes de calentamiento.  
45

En una realización, los medios de refrigeración se pueden incorporar en la parte inferior del reactor de purga con el fin de ahorrar en costes de equipo; en este caso, el diseño debe ser tal que garantice el flujo pistón a través del reactor de purga al menos hasta la entrada en la zona de refrigeración. Opcionalmente, el gas introducido en el reactor de purga para retirar los materiales volátiles inicialmente se pasa sin calentar a través de la parte inferior del reactor, en donde ayuda a refrigerar el polímero particulado caliente mientras al mismo tiempo es calentado. A continuación este gas se calienta adicionalmente a la temperatura necesaria, y posteriormente se reintroduce en el reactor de purga en la ubicación deseada para entrar en contacto con el polímero.  
50

Como se ha indicado anteriormente, se prefiere extraer el polímero particulado del reactor de purga utilizando medios para la extracción del polímero de forma continua. Asimismo, el reactor de precalentamiento y/o el reactor de refrigeración preferentemente están equipados con medios para la extracción del polímero de forma continua, por ejemplo, utilizando válvulas motorizadas o tornillos motorizados. Preferentemente los medios de extracción son medios de extracción de velocidad variable, por ejemplo, utilizando válvulas motorizadas y/o una mesa vibratoria de velocidad variable. El reactor(es) preferentemente está equipado con medios para detectar la cantidad o nivel de  
55

5 polímero particulado contenido en él, por ejemplo, un medio para detectar la cantidad o nivel de polímero particulado sedimentado en el reactor(es). Preferentemente, el medio para detectar la cantidad o nivel de polímero particulado dentro del reactor(es) está acoplado al medio de extracción de velocidad variable, por ejemplo, para mantener un volumen constante de polímero particulado dentro del reactor(es). El acoplamiento se puede conseguir, por ejemplo, por medios electrónicos o por medios mecánicos.

Si se desea, el caudal de polímero particulado a través del reactor de refrigeración también puede estar en modo de flujo pistón. El flujo pistón del polímero particulado a través del reactor de refrigeración se puede conseguir por medios industriales convencionales.

10 El polímero particulado empleado de forma conveniente en la presente invención puede ser, por ejemplo, polvos de polímero que son los productos directos de los procesos de polimerización, siempre que los polvos de polímero se hayan liberado sustancialmente del monómero sin reaccionar en una etapa de separación anterior, por ejemplo, el polvo producido a partir de la polimerización de olefinas en un lecho fluidizado gaseoso o de procesos en forma de partículas para la polimerización de monómeros en un diluyente líquido. Las partículas poliméricas preferidas son pellas de polímeros que son muy conocidas en la técnica como producto convencional empleado para la fabricación de artículos poliméricos. El tamaño de las partículas poliméricas está de forma conveniente en el intervalo de 0,1 a 15 10 mm, preferentemente en el intervalo de 2 a 7 mm. Por ejemplo, las pellas poliméricas empleadas en la fabricación de artículos de plástico en general se encuentran en el intervalo de 3 a 6 mm.

Preferentemente, las partículas poliméricas comprenden una o más poliolefinas. Las poliolefinas preferidas son polietileno, polipropileno, y copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub>. Ejemplos de dichos polímeros son el polietileno de alta densidad, polietileno de densidad media, polietileno lineal de baja densidad y polietileno de muy baja densidad (VLDPE).

En una realización de la invención, el proceso anterior se realiza después de una etapa de tratamiento para reducir la cantidad de diluyente gaseoso contenido dentro de la suspensión de polímero en bruto descargada del reactor de polimerización. Cuando se descarga del reactor de polimerización, la suspensión de polímero en bruto está en forma de material que contiene cantidades significativas de diluyente, cantidades más pequeñas de monómero(s) olefínico(s) sin reaccionar y que puede contener pequeñas cantidades de catalizador, cocatalizador, otros hidrocarburos y cualquier otro material que dependa del proceso de fabricación utilizado (en lo sucesivo denominados con el término colectivo "contaminantes"). Después de liberar la presión, la resina polimérica en bruto se hace pasar a la tolva de purga anteriormente mencionada aproximadamente a presión atmosférica, en donde se utiliza nitrógeno para purgar y retirar estos contaminantes. La corriente de evacuación de purga de esta etapa contiene nitrógeno, diluyente, monómero olefínico, y otros materiales específicos del proceso.

Con el fin de minimizar la cantidad de diluyente transferido desde un reactor de polimerización de olefinas a una tolva de purga de hidrocarburos y, opcionalmente, para maximizar la recuperación de dicho diluyente de la tolva de purga, se realizan las siguientes etapas:

35 descargar de forma continua desde el reactor de polimerización una suspensión que comprende poliolefina y diluyente;

someter dicha suspensión a una liberación de la presión de forma que el diluyente se evapora y se forma una mezcla de poliolefina/gas;

40 descargar de forma continua dicha mezcla de poliolefina/gas en un reactor colector; abrir la válvula de admisión de un reactor concentrador que también comprende una válvula de descarga de tal forma que se transfiere un volumen predeterminado de dicha mezcla de poliolefina/gas a dicho reactor concentrador;

cerrar la válvula de admisión del reactor concentrador; abrir la válvula de descarga de dicho reactor concentrador de tal forma que dicha mezcla de poliolefina/gas se transfiere a la tolva de purga de hidrocarburos.

45 Una ventaja de la anterior secuencia de etapas es que, en lugar de transferir la mezcla de poliolefina/gas directamente desde el reactor de polimerización -respectivamente, de forma directa desde el reactor colector- a la tolva de purga junto con una cantidad significativa de gas procedente del reactor de polimerización, se utiliza un reactor concentrador entre el reactor de polimerización, respectivamente, entre el reactor colector y la tolva de purga. De esta forma se minimiza la cantidad de gas transferido desde el reactor de polimerización a la tolva de purga. Normalmente, el reactor de polimerización se encuentra a una presión elevada de  $10\text{-}40 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$  (10-40 bar) mientras que la tolva de purga está a una presión próxima a la presión atmosférica. Cuanto menos gas efluente se saque del reactor colector, menos gas se debe recircular y presurizar hasta la mayor presión necesaria en el reactor de polimerización. La utilización del reactor concentrador como se ha descrito anteriormente permite reducir la cantidad de gas que se transfiere a la parte a baja presión, es decir, a la tolva de purga. Por ejemplo, cuando se utiliza isobutano como diluyente para la polimerización y cuando la presión en la segunda etapa del proceso de la

invencción cae a  $10 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$  (10 bar) aproximadamente, la cantidad de gas transferido a la tolva de purga se reduce en un 2,5% en peso aproximadamente. En consecuencia, los compresores pueden ser de menor tamaño, y por tanto ser más baratos en precio y de mantener en funcionamiento. Además, puesto que la cantidad de monómero sin reaccionar y de disolvente que se debe recircular es más pequeña, el equipo de recirculación aguas abajo puede ser más pequeño y de un menor consumo energético.

Una opción preferida es que, en lugar de utilizar un reactor concentrador, se utilicen dos reactores concentradores en paralelo.

En la primera parte del ciclo, el primer reactor concentrador se rellena con la mezcla de poliolefina/gas y la válvula de admisión del primer reactor concentrador está cerrada. Antes de que el primer reactor concentrador se vacíe en la tolva de purga, se abre una válvula de compensación de la presión que conecta los dos reactores concentradores. El gas contenido en el primer reactor concentrador se transfiere al segundo reactor concentrador hasta que la presión en los dos reactores concentradores es aproximadamente idéntica. La válvula de compensación de la presión entre los reactores concentradores a continuación se cierra y el primer reactor concentrador se vacía en la tolva de purga. La presión en el interior del primer reactor concentrador cae hasta la presión en el interior de la tolva de purga mientras que la presión en el segundo reactor concentrador es superior a la presión en el interior de la tolva de purga, pero inferior a la presión en el reactor colector, es decir, aproximadamente un 30-50% inferior.

En la segunda parte del ciclo, el segundo reactor concentrador se puede rellenar con la mezcla de poliolefina/gas procedente del reactor colector y la presión entre los dos reactores concentradores se equilibra abriendo la válvula de compensación de la presión que conecta los dos reactores concentradores. El segundo reactor concentrador eventualmente se vaciará en la tolva de purga.

El método que utiliza los dos reactores concentradores en paralelo reduce aún más la cantidad de gas transferido desde el reactor de polimerización -respectivamente, desde el reactor colector- a la parte a baja presión, es decir, a la tolva de purga. Por ejemplo, cuando se utiliza isobutano como diluyente para la polimerización y cuando la presión en la etapa (b) cae a  $10 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$  (10 bar) aproximadamente, la cantidad de gas transferido a la tolva de purga se reduce en un 1% en peso aproximadamente. Estos números dependen de la densidad aparente del polímero y de la densidad del gas.

Una opción adicional incluye las siguientes etapas para tratar la corriente de evacuación de purga procedente de la tolva de purga:

- comprimir y refrigerar una corriente de evacuación de purga procedente de una tolva de purga, que resulta en la condensación parcial de la corriente, dividiendo así la corriente en una porción condensada enriquecida en monómero y una porción sin condensar enriquecida en gas de purga; dividir la porción sin condensar en dos partes,

recircular la primera parte de la porción sin condensar a la tolva de purga; tratar la segunda parte de la porción sin condensar en una unidad de separación, para crear una corriente de gas de purga más enriquecida y una corriente mixta;

recircular la corriente de gas de purga enriquecida procedente de la unidad de separación en la parte inferior o en un nivel intermedio de la tolva de purga y

recircular la corriente mixta procedente de la unidad de separación a la etapa de condensación, al devolverla a la corriente de evacuación de purga aguas arriba de la compresión.

El proceso para tratar la corriente de evacuación de purga es muy económico. De hecho, puesto que las cantidades y la concentración de monómeros y otros productos reciclables procedentes de la tolva de purga son más pequeñas que en procesos tradicionales, el equipo, es decir, las unidades de compresión/refrigeración y separación no tienen que ser muy grandes. Son más baratos de adquirir y de mantener en funcionamiento.

Además, al recircular la primera parte de la porción sin condensar directamente a la tolva de purga se reduce adicionalmente el tamaño, los costes y el consumo de energía del equipo. La etapa de condensación preferentemente se realiza a una presión comprendida entre  $8$  y  $20 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$  (8 a 20 bar) aproximadamente; cuando se utiliza isobutano como diluyente para la polimerización, dicha presión normalmente está comprendida entre  $12$  y  $16 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$  (12 y 16 bar). La etapa de condensación se realiza preferentemente a una temperatura comprendida entre  $-30$  y  $+50$  °C, cuando se utiliza isobutano como diluyente para la polimerización, dicha temperatura normalmente está comprendida entre  $5$  y  $15$  °C.

La unidad de separación puede comprender una unidad de separación de membrana, una unidad de separación criogénica, o una unidad de absorción. En el caso de una separación criogénica, la unidad comprende una columna de destilación con un condensador que funciona a baja temperatura, por ejemplo en el intervalo de  $-50$  a  $-100$  °C.

Se prefiere la separación por medio de una membrana. Preferentemente se realiza utilizando una membrana que tiene una selectividad por el componente de permeación más rápida -es decir, la olefina- sobre el otro componente -es decir, el gas de purga- de al menos 5 aproximadamente. Cabe señalar que el proceso anterior para minimizar la cantidad de gas que se transfiere desde un reactor de polimerización a una tolva de purga de hidrocarburos se puede aplicar a cualquier operación de preparación de polímeros.

Ahora se ilustrará la presente invención con referencia a los dibujos adjuntos en los que la Figura 1 representa de forma esquemática una primera realización del aparato para reducir el contenido de volátiles de pellas de polietileno lineal de alta densidad (HDPE) preparadas a partir de polvo de HDPE elaborado mediante la polimerización de etileno en lecho fluidizado en fase gaseosa.

La Figura 1 muestra un reactor de purga 1, en el cual se introduce desde una extrusora (no mostrada) una corriente continua de pellas a través de una tubería de entrada 3, en la que cualquier exceso se transfiere a un silo intermedio a través de la línea 5. En este ejemplo particular, las pellas se introducen a una velocidad de 6 t/hora, y el reactor de purga 1 tiene un diámetro de 4,5 m y un volumen interno de 150 m<sup>3</sup>. Se introduce aire caliente procedente de la línea 14 en los puntos 12, que se ha calentado mediante el vapor procedente de la línea 16. Este aire se sopla en dirección ascendente a través de la masa de pellas, y mantiene la temperatura en el interior del reactor de purga a 90 °C. El flujo pistón se garantiza mediante la válvula de descarga, que tiene forma de cono vuelto hacia arriba. En esta realización particular, la válvula no está abierta de forma continua, sino que se abre y se cierra durante dos minutos cada vez. Se ha encontrado que en esta disposición dicho régimen garantiza el flujo pistón. Las pellas tratadas se descargan en la tolva 18 y desde allí al reactor de refrigeración 20, que se enfría a 40-60 °C con agua procedente de la línea 22. Por último, las pellas enfriadas se descargan en una línea de transporte con aire 24.

En la Figura 2 se muestra una disposición similar, con un reactor de purga 1, alimentado de forma continua con una extrusora a través de la tubería de entrada 3. En este ejemplo, la velocidad de alimentación de las pellas es de 30 t/hora, y el reactor de purga 1 tiene un volumen interno superior a 700 m<sup>3</sup>, y un sistema diferente tanto de descarga como de entrada de aire caliente. El aire caliente procedente de la línea 14, calentado mediante el vapor de la línea 16, se introduce en puntos separados 12 y 13. En este ejemplo particular, las velocidades relativas de entrada son de 17 kg/s en el punto 12 y de 1 kg/s en el punto 13. Cabe señalar que los puntos 12 y 13 son representativos de una serie de entradas, normalmente 3-5, separadas al mismo nivel en torno al diámetro del reactor de purga. La introducción de la mayor proporción de aire caliente en el punto 12 garantiza que las pellas se calienten de forma satisfactoria al entrar en el reactor de purga; se pueden proporcionar entradas adicionales para introducir aire caliente en el centro del reactor al mismo nivel para así garantizar un calentamiento homogéneo. Se ha encontrado que la introducción de un flujo sustancial de aire en la parte superior del reactor significa que sólo es necesario un pequeño flujo en la parte inferior del punto 13, en donde es necesaria una presión relativamente superior. Al igual que en el ejemplo de la Figura 1, la temperatura en el interior del reactor de purga se mantiene a 90 °C. El tiempo de residencia para las pellas de HDPE normalmente es de 10-12 horas. La forma de descarga del reactor 1 también es diferente de la de la Figura 1. En lugar de una disposición con una válvula interna, hay una descarga continua a través de una apertura 17, garantizando el flujo pistón mediante el cálculo de las dimensiones y el ángulo de la parte cónica 15 del reactor de purga. Como en el caso anterior, la pella tratada se descarga en el reactor de refrigeración 20, que se enfría a 40-60 °C con agua procedente de la línea 22. A continuación las pellas enfriadas se descargan en una línea de transporte con aire 24.

**Ejemplo 1**

Se realizó el proceso descrito anteriormente en relación con la Figura 1 sobre una corriente de pellas de polietileno de alta densidad. La Tabla 1 a continuación muestra el contenido de material volátil (excluyendo el agua) presente en el polímero que entra en el reactor de purga, y el contenido que abandona el reactor después del tratamiento de acuerdo con la invención, tal y como se mide mediante cromatografía (método KWS sobre las pellas, cromatografía de carbono-hidrógeno a 200 °C hasta C<sub>16</sub>). Se puede observar que se consigue una reducción significativa en el contenido de material volátil mediante el proceso de la presente invención: es posible una reducción superior a 500 ppm.

Tabla 1 - Contenido de material volátil

Antes del tratamiento (ppm)	Después del tratamiento (ppm)	Reducción(ppm)
546	195	351
496	89	407
550	94	456
646	98	548
732	143	589

## ES 2 417 485 T3

Antes del tratamiento (ppm)	Después del tratamiento (ppm)	Reducción(ppm)
601	122	479
456	83	373
532	90	442
543	172	371
621	114	507
649	143	506
564	121	443
552	116	436
474	142	332

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para la separación de material volátil a partir de un polímero particulado que se ha descargado de un reactor de polimerización en forma de suspensión polimérica y que se ha liberado sustancialmente de monómero sin reaccionar en una etapa de separación previa, que comprende
- 5 (a) introducir el polímero particulado en un reactor de purga y hacer que se mueva a través del reactor sustancialmente en modo de flujo pistón,
- (b) calentar el polímero particulado en el reactor de purga a una temperatura superior a 30 °C pero no lo suficientemente elevada para provocar que las partículas se aglomeren, y/o mantener el polímero a una temperatura en este intervalo en el reactor de purga,
- 10 (c) introducir gas en el reactor de purga para retirar el material volátil del mismo, retirando el polímero particulado del reactor de purga,
- en el que sustancialmente todo el calentamiento de las partículas que se produce en el reactor de purga se consigue con el precalentamiento del gas introducido en el reactor de purga, y la suspensión polimérica descargada del reactor de polimerización se somete a una liberación de presión de tal manera que el diluyente se evapora y se
- 15 forma una mezcla de poliolefina/gas en un reactor colector, y se utiliza un reactor concentrador entre el reactor colector y el reactor de purga.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la suspensión polimérica se descarga de forma continua del reactor de polimerización.
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el polímero es una poliolefina y se transfiere del reactor de
- 20 polimerización al reactor de purga:
- descargando de forma continua desde el reactor de polimerización una suspensión que comprende poliolefina y diluyente;
- descargando de forma continua dicha mezcla de poliolefina/gas en un reactor colector;
- abriendo la válvula de admisión de un reactor concentrador que también comprende una válvula de descarga de tal
- 25 forma que se transfiere un volumen predeterminado de dicha mezcla de poliolefina/gas a dicho reactor concentrador;
- cerrando la válvula de admisión del reactor concentrador;
- abriendo la válvula de descarga de dicho reactor concentrador de tal forma que dicha mezcla de poliolefina/gas se transfiere al reactor de purga.
- 30 4. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el diluyente en la suspensión descargada del reactor de polimerización es isobutano.
5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la presión del reactor colector es de  $10 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$  (10 bar) y la cantidad de gas transferido al reactor de purga es del 2,5% en peso.
6. Proceso de acuerdo con cualquier otra reivindicación en el que se utilizan dos reactores concentradores en paralelo.
- 35 7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el diluyente en la suspensión descargada procedente del reactor de polimerización es isobutano, la presión en el reactor colector es de  $10 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$  (10 bar) y la cantidad de gas transferido al reactor de purga es del 1% en peso.
8. Proceso de acuerdo con cualquier otra reivindicación en el que el polímero particulado introducido en el reactor de purga se precalienta antes de entrar en el reactor de purga.
- 40 9. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende las etapas adicionales de:
- comprimir y refrigerar la corriente de gas descargado procedente del reactor de purga, a fin de producir la condensación parcial de la corriente para formar una porción condensada enriquecida en monómero y una porción sin condensar enriquecida en gas de purga;

dividir la porción sin condensar en dos partes, recirculando la primera parte de la porción sin condensar al reactor de purga;

tratar la segunda parte de la porción sin condensar en una unidad de separación, para crear una corriente de gas de purga más enriquecida y una corriente mixta;

- 5 recircular la corriente de gas de purga enriquecida procedente de la unidad de separación en la parte inferior o en un nivel intermedio del reactor de purga y

recircular la corriente mixta procedente de la unidad de separación a la etapa de condensación, devolviéndola a la corriente de gas descargado procedente del reactor de purga aguas arriba de la compresión.

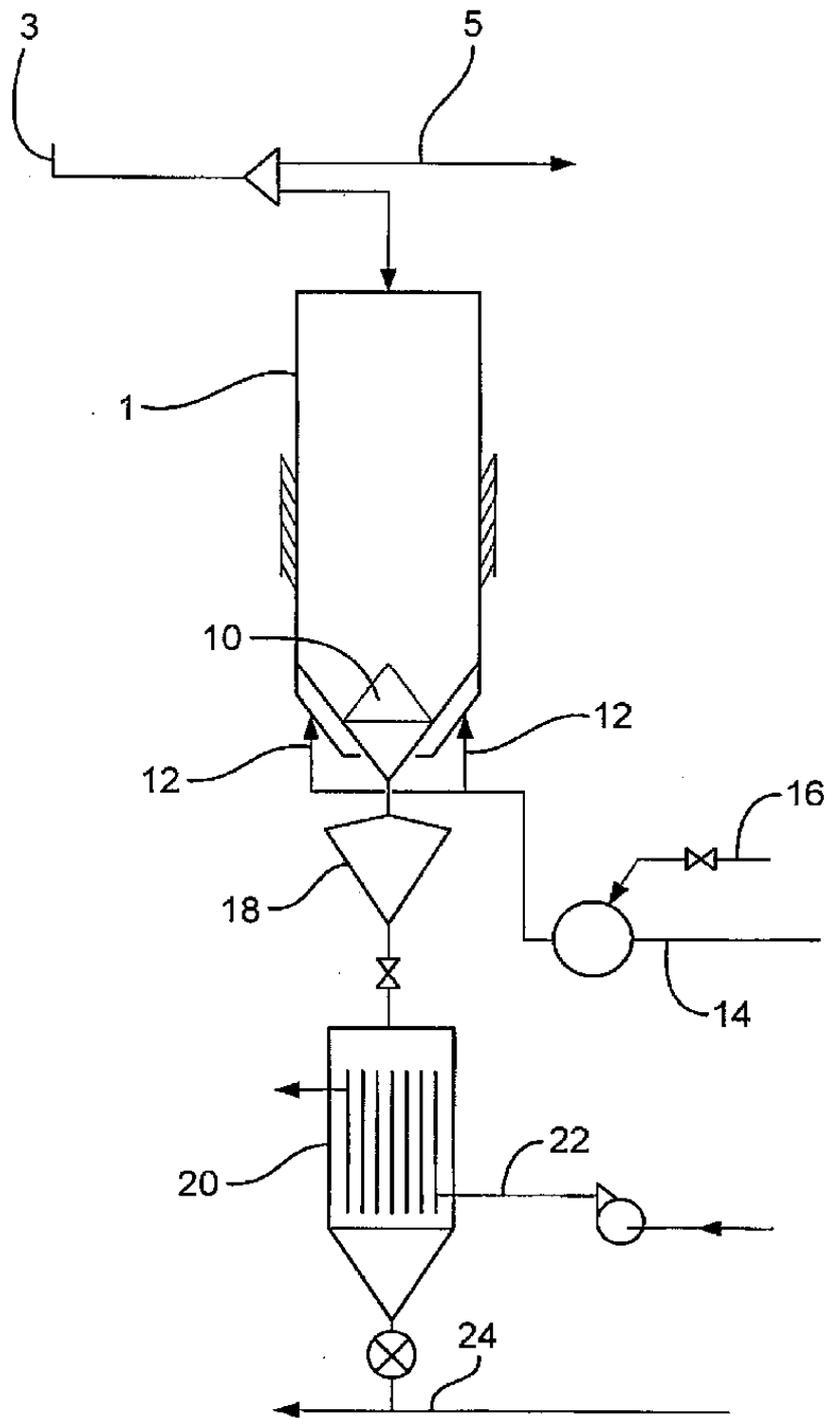
- 10 10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la etapa de condensación se realiza a una presión comprendida entre  $8 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$  y  $20 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$  (8 y 20 bar).

11. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, en el que la etapa de condensación se realiza a una temperatura comprendida entre  $-30$  y  $+50$  °C.

12. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que la unidad de separación es una unidad de separación de membrana, una unidad de separación criogénica o una unidad de absorción.

15

**Fig. 1**



**Fig.2**

