

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 273**

51 Int. Cl.:

C08F 6/00 (2006.01)

B01J 8/00 (2006.01)

G05B 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2009** **E 09783236 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.12.2014** **EP 2344548**

54 Título: **Procedimiento para la desgasificación de polvo de polímero**

30 Prioridad:

03.10.2008 EP 08165813

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

08.04.2015

73 Titular/es:

INEOS SALES (UK) LIMITED (100.0%)
Hawkslease Chapel Lane, Lyndhurst
Hampshire SO43 7FG , GB

72 Inventor/es:

CHAMAYOU, JEAN-LOUIS y
MARISSAL, DANIEL

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 533 273 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la desgasificación de polvo de polímero

La presente invención se refiere a procedimientos útiles para la producción de polvo de polímero, y en particular a procedimientos para la desgasificación de polvo de polímero.

- 5 Se conoce bien la producción de polvo de polímero mediante reacciones de polimerización de monómeros en presencia de catalizadores. Por ejemplo, se conocen y se ponen en práctica comercialmente de forma extendida procedimientos que usan tanto reactores de lecho fluidizado como reactores en fase de suspensión.

10 En la polimerización de olefinas en lecho fluidizado con gas, por ejemplo, la polimerización se efectúa en un reactor de lecho fluidizado en el que un lecho de partículas de polímero se mantiene en un estado fluidizado por medio de una corriente de gas ascendente que comprende el monómero de reacción gaseoso. Durante el transcurso de la polimerización, se genera polímero reciente mediante la polimerización catalítica del monómero, y el producto polimérico se extrae para mantener el lecho a un volumen más o menos constante. Un procedimiento industrialmente favorable emplea una rejilla de fluidización para distribuir el gas de fluidización en el lecho, y para actuar como un soporte para el lecho cuando se corta el suministro de gas. El polímero producido se extrae
15 generalmente del reactor a través de un conducto de descarga dispuesto en la porción inferior del reactor, cerca de la rejilla de fluidización.

20 En un procedimiento de polimerización en suspensión la polimerización se efectúa en un depósito agitado o, preferiblemente, un reactor de circuito continuo que comprende principalmente poliolefina, disolvente (diluyente) inerte y un catalizador para la polimerización. El producto polimérico se retira del reactor en la forma de una suspensión del diluyente de reacción.

25 El producto polimérico retirado del reactor puede contener monómeros sin reaccionar y otras especies hidrocarbonadas (por ejemplo, hidrógeno, etano, metano, propano, pentano, hexano, butano) y estos monómeros y otros hidrocarburos se deben retirar del producto polimérico ya que no hacer esto puede conducir a (a) niveles de hidrocarburos que aumentan hasta niveles explosivos en el equipo agua abajo o (b) restricciones medioambientales que se superan o (c) una calidad de producto inaceptable, p. ej. olores.

Una etapa que se usa típicamente para retirar monómeros y otros hidrocarburos residuales arrastrados es poner en contacto el polímero producido con un gas en un recipiente purgado, habitualmente un gas inerte, tal como nitrógeno, que fluye en contracorriente. Dicha etapa se puede denominar "purga" o "desgasificación".

30 Hay un número de patentes de la técnica anterior que describen métodos para la retirada de tales hidrocarburos de los productos de procedimientos en fase gaseosa y en suspensión que incluyen tal etapa, tales como US 4.372.758, EP 127253, EP 683176, EP 596434, US 5,376,742 y WO 2005/003318.

35 US 4.372.758, por ejemplo, describe un procedimiento de desgasificación que usa un gas inerte tal como nitrógeno para la retirada de monómero gaseoso sin reaccionar del producto polimérico. El polímero sólido se transporta a la parte superior de un recipiente de purga por medio de un sistema de gas inerte, una corriente de gas inerte se introduce en la parte inferior del recipiente de purga y el polímero sólido se pone en contacto en contracorriente con la corriente de gas inerte para retirar los monómeros gaseosos sin reaccionar del producto polimérico sólido. Los monómeros sin reaccionar se pueden mezclar a continuación con una corriente de gas inerte que a menudo se hace pasar a una antorcha para la eliminación o se pone en comunicación con la atmósfera.

40 EP 127253 describe un procedimiento para la retirada de monómeros residuales de copolímeros de etileno sometiendo el copolímero a una zona de presión reducida suficiente para desorber el monómero, barriendo el copolímero con gas reactor que está libre de gases inertes y reciclando el gas resultante que contiene el monómero desorbido a la zona de polimerización.

45 Un número de factores afecta a la velocidad a la que se retiran los monómeros residuales y otros componentes que puedan estar presentes. US 4.372.758 describe un número de éstos, incluyendo la temperatura y la presión en el recipiente de purga, el tamaño y la morfología de las partículas de resina, la concentración de monómero en la resina, la composición del gas de purga (contenido de monómero) y el caudal del gas de purga, pero también hay otros. Estos factores determinan el tiempo de permanencia requerido en el recipiente de purga a fin de que el nivel de monómero residual en el polímero se reduzca hasta niveles seguros antes del tratamiento adicional aguas abajo, pero aunque los requisitos se puedan determinar experimentalmente o por la experiencia de procedimientos
50 anteriores para cualquier polímero particular, generalmente las relaciones son complejas.

Otro documento relacionado con la desgasificación es WO 2008/015228, que describe un procedimiento para realizar el acabado de poliolefinas producidas mediante polimerización catalítica en fase gaseosa de una o más α -olefinas en presencia de un diluyente de polimerización seleccionado de un alcano C3-C5, en el que los gránulos de

poliolefina descargados del reactor de fase gaseosa se someten a etapas de desgasificación primera y segunda.

En general, a pesar de lo anterior, todavía es difícil retirar todos los hidrocarburos residuales de un modo económico. Así, aunque las velocidades del gas de purga, la pureza del gas de purga (nivel residual de hidrocarburos presente), la temperatura y los tiempos de permanencia en la etapa de desgasificación, en teoría, se pueden incrementar todos para dar una retirada completa de hidrocarburos para cualquier polímero particular, los costes asociados con tales etapas suponen que sea típico que pequeñas cantidades de hidrocarburos permanezcan en el polímero incluso después de la desgasificación; los silos de almacenamiento de producto aguas abajo normalmente se purgan para evitar la acumulación de vapores de hidrocarburo desorbidos procedentes del polímero almacenado.

Además, durante el funcionamiento de un procedimiento de polimerización comercial, es típico producir una secuencia de diferentes polímeros mediante variación de las condiciones de reacción, tales como la temperatura o el comonomero usado con el tiempo, siendo esto una llamada "campaña de polimerización". Aunque los diseños de desgasificación pueden estar bien optimizados para algunos productos poliméricos que se podrían elaborar, los procedimientos de desgasificación a menudo son inflexibles en el funcionamiento para la desgasificación de otros productos poliméricos, confiando más o menos en la posterior purga de almacenamiento para gestionar los hidrocarburos residuales en lugar de una variación en las condiciones de desgasificación.

Más recientemente, WO 2008/024517 ha descrito un método y un aparato para manejar el contenido orgánico volátil de poliolefinas. En esta divulgación, se describe un modelo de columna de purga que se basa en la teoría de transferencia de masa, y que se usa para controlar el procedimiento de desgasificación de modo que las velocidades de purga se puedan variar dependiendo del polímero que se va a desgasificar.

Sin embargo, se ha encontrado que los modelos basados en la teoría de transferencia de masa no representan exactamente el procedimiento de desgasificación. En particular, se ha encontrado experimentalmente que las velocidades de difusión reales entre el sólido y las fases gaseosas no son las mismas que las usadas para un modelo de transferencia de masa como el descrito en WO 2008/024517, lo que reduce la precisión de tales modelos. Además, se ha encontrado que se puede obtener una representación más precisa del procedimiento de desgasificación basándose en parámetros de equilibrio, y en particular basándose en el coeficiente de absorción, K_h , para el polvo de polímero que se va a desgasificar, que se puede determinar por sí mismo experimentalmente, significando así que el procedimiento de desgasificación se puede diseñar o poner en funcionamiento basándose en parámetros representativos derivados experimentalmente.

Además, se ha encontrado que el valor de K_h , para un polvo de polímero particular, es casi independiente de la temperatura del sistema, T , y del hidrocarburo estudiado a lo largo del intervalo de interés para una gran mayoría de ciertas reacciones de polimerización. Debido a esto, un procedimiento de desgasificación se puede controlar de forma precisa y segura basándose en K_h y la identidad de un "componente hidrocarbonado crítico" definido en la presente, que se basa en el componente más pesado alimentado a la mezcla de reacción a partir de la que se forma el polímero que se va a desgasificar y que se selecciona del monómero principal, uno o más comonomeros y, cuando estén presentes, uno o más alcanos añadidos.

Así, la presente invención busca proporcionar procedimientos de desgasificación mejorados en los que las condiciones se determinen o controlen basándose en el polímero que se va a desgasificar, de modo que el contenido de hidrocarburos residuales en el polímero desgasificado final se reduzca por debajo de un nivel bajo particular, independientemente del polímero que se desgasifique.

Así, en un primer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de un polvo de polímero desgasificado, procedimiento que comprende:

a) alimentar;

i) un monómero principal, y

ii) uno o más comonomeros alimentados en una cantidad de al menos 5.000 partes por millón en peso (ppmp) con relación a la velocidad de alimentación del monómero principal, y

iii) opcionalmente uno o más alcanos añadidos que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, alimentados en una cantidad de al menos 1.000 partes por millón en peso (ppmp) con relación a la velocidad de alimentación del monómero principal;

a un reactor de polimerización en el que el monómero y los comonomeros reaccionan para formar un polímero que comprende hidrocarburos residuales que comprenden uno o más hidrocarburos que tienen de 3 a 10 átomos de carbono, y

b) hacer pasar el polímero a una etapa de desgasificación en la que se pone en contacto con un gas de purga para retirar al menos algo de los hidrocarburos residuales,

caracterizado porque:

5 1) la relación G/P en la etapa de desgasificación es superior a una relación G/P mínima, siendo G el caudal másico de gas de purga en la etapa de desgasificación y siendo P el rendimiento de polímero de la etapa de desgasificación, y

10 2) el gas de purga tiene una concentración de componente hidrocarbonado crítico que es inferior a una concentración máxima de dicho componente hidrocarbonado crítico en el gas de purga, siendo el componente hidrocarbonado crítico el componente hidrocarbonado más pesado seleccionado de (i), (ii) y (iii) alimentados en la etapa (a);

relación G/P mínima y concentración máxima de dicho componente hidrocarbonado crítico en el gas de purga que se han calculado basándose en el coeficiente de absorción, K_h , para el polvo de polímero que se va a desgasificar, y en donde la relación G/P mínima es $1,25 \cdot X$, donde $X = 28/M_w/100 \cdot K_h \cdot P_{tot} / P_{sat}(T)$ y la concentración máxima de dicho componente hidrocarbonado crítico en el gas de purga es Y, donde $Y = 100 \cdot (P_{sat}(T)/P_{tot}/K_h) \cdot Z$ donde:

15 T es la temperatura del polvo de polímero en la salida de polvo de la etapa de desgasificación,

M_w y $P_{sat}(T)$ son, respectivamente, el peso molecular y la presión de vapor saturado de hidrocarburos por encima del líquido a la temperatura T, del componente hidrocarbonado crítico,

P_{tot} es la presión medida por encima del polvo que se va a desgasificar en la columna de desgasificación, y

20 Z es el contenido de hidrocarburos residuales máximo deseado del componente crítico en el polvo de polímero desgasificado,

y además en donde la relación G/P en la etapa de desgasificación está entre $1,25 \cdot X$ y $10 \cdot X$ y la concentración de dicho componente hidrocarbonado crítico en el gas de purga está entre $0,1 \cdot Y$ e Y.

25 K_h es el coeficiente de absorción para el polvo de polímero que se va a desgasificar. K_h es un parámetro derivado experimentalmente basado en la relación entre la presión parcial de vapor y la concentración de hidrocarburos absorbidos sobre un polvo de polímero. El valor de K_h se puede medir experimentalmente para un polvo de polímero particular exponiendo una muestra de un polvo de polímero a temperatura, T, constante, p. ej. 80°C, y una presión medida para un hidrocarburo, p. ej. pentano, y midiendo la cantidad de hidrocarburo absorbido frente a la presión. La medida de hidrocarburo absorbido se puede realizar usando un equipo estándar, tal como una balanza Sarthorius. El porcentaje en peso medido de hidrocarburo absorbido sobre el polvo se representa a continuación frente a la presión parcial del hidrocarburo/ $P_{sat}(T)$, donde $P_{sat}(T)$ es la presión de vapor saturado de hidrocarburo a la temperatura T de la medida. El gradiente de esta línea a valores bajos de la presión parcial del hidrocarburo/ $P_{sat}(T)$ (es decir, menor de 0,4) es el valor K_h . (La presión de vapor saturado de hidrocarburo por encima de un líquido es una propiedad termodinámica muy conocida que varía para un componente dado sólo con la temperatura, T. Valores para $P_{sat}(T)$ se pueden encontrar en la bibliografía).

35 Como se apunta anteriormente, se ha encontrado que, para un polvo de polímero particular, la constante K_h es casi independiente de la temperatura del sistema, T, y del hidrocarburo estudiado a lo largo del intervalo de interés para la presente invención. Así, el valor obtenido usando lo anterior para un polvo de polímero particular se puede usar para otros hidrocarburos y para otras temperaturas del sistema dentro de los intervalos de interés (hidrocarburo residual: C3 - C10, temperatura típica en la etapa de desgasificación: 50 - 110°C).

40 Sin embargo, K_h varía con las propiedades del polímero y por lo tanto depende, entre otras cosas, del índice de fusión y la densidad. Por ejemplo, aproximadamente, el K_h varía con la densidad del polietileno como sigue:

Intervalo de densidad	Valor de K_h que se espera que esté dentro del intervalo
950 - 970	1 - 3
935 - 950	2 - 5
925 - 935	4 - 8

Intervalo de densidad	Valor de Kh que se espera que esté dentro del intervalo
916 - 925	6 - 13
910 - 916	8 - 17

No siempre es necesario medir un valor preciso experimentalmente. A menudo, el valor de Kh se puede determinar con una precisión considerable a partir de las tablas o las bases de datos de valores de Kh para otros productos.

5 En la presente invención, tanto la relación G/P mínima como la concentración máxima de dicho componente hidrocarbonado crítico en el gas de purga se han calculado basándose en el coeficiente de absorción, Kh.

En la presente invención, tanto la relación G/P mínima como la concentración máxima de dicho componente hidrocarbonado crítico en el gas de purga también dependen del componente hidrocarbonado crítico.

En la presente invención, éste se define como el componente hidrocarbonado más pesado alimentado al reactor de polimerización para formar el polímero que se va a desgasificar, seleccionado de

10 i) monómero principal,

ii) uno o más comonómeros alimentados en una cantidad de al menos 5.000 ppmp con relación a la velocidad de alimentación del monómero principal, y

iii) cuando se usen, uno o más alcanos añadidos que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, alimentados en una cantidad de al menos 1.000 ppmp con relación a la velocidad de alimentación del monómero principal.

15 En todos los aspectos de la presente invención, preferiblemente, el componente hidrocarbonado crítico tiene al menos 4 átomos de carbono. El componente hidrocarbonado crítico tiene preferiblemente 10 o menos átomos de carbono, y lo más preferiblemente tiene de 4 a 8 átomos de carbono.

20 Para evitar dudas, "el más pesado" significa que tiene el peso molecular más alto de los definidos. Cuando están presentes dos compuestos del mismo peso molecular, p. ej. isómeros hidrocarbonados, se consideran como un solo componente para la determinación del componente hidrocarbonado crítico.

Para evitar dudas, "alcanos añadidos" se refiere a alcanos añadidos específicamente a la mezcla de reacción, por ejemplo, como diluyentes inertes o hidrocarburos inertes condensables. Según se define, esto no incluye alcanos que se pueden formar in situ en el procedimiento de polimerización. Además, en general, se esperaría que los alcanos formados in situ estuvieran presentes en cantidades menores de 1.000 ppmp.

25 En particular, en este primer aspecto de la presente invención, la relación G/P mínima es $1,25 \cdot X$, donde $X = 28/Mw/100 \cdot Kh \cdot P_{tot} / P_{sat}(T)$ y la concentración máxima de dicho componente hidrocarbonado crítico en el gas de purga es Y, donde $Y = 100 \cdot (P_{sat}(T)/P_{tot}/Kh) \cdot Z$

en donde:

T es la temperatura del polvo de polímero en el fondo de la etapa de desgasificación,

30 Mw y $P_{sat}(T)$, respectivamente, son el peso molecular y la presión de vapor saturado de hidrocarburo por encima del líquido a la temperatura T, del componente hidrocarbonado crítico,

P_{tot} es la presión en la columna de desgasificación, que se mide por encima del polvo que se va a desgasificar, y

Z es el contenido de hidrocarburos residuales máximo deseado del componente crítico en el polvo de polímero desgasificado.

35 Según se usa en la presente, $P_{sat}(T)$ y P_{tot} se deben medir con relación a la presión absoluta, p. ej. psia o bares, pero de otra forma las unidades usadas no son especialmente críticas ya que se anulan entre sí. De forma similar, G y P se deben medir ambos en las mismas unidades, habitualmente toneladas/h o kg/h

Kh es adimensional.

T se mide habitualmente en grados Celsius (°C), aunque de nuevo esto no es crítico.

Z e Y se miden habitualmente, respectivamente, en partes por millón en peso (ppmp) y en partes por millón en volumen (ppmv)

Z es el contenido de hidrocarburos residuales máximo deseado del componente crítico en el polvo de polímero desgasificado. Según se usa en la presente, los "hidrocarburos residuales" son hidrocarburos que son absorbidos sobre el polímero. Tales componentes no forman parte de la estructura química del polímero y se pueden retirar mediante desgasificación. Hidrocarburos residuales incluirán alcanos, así como comonómeros y monómero principal que no han reaccionado en la reacción de polimerización. Típicamente, el polímero formado en la etapa (a) comprende hidrocarburos residuales en una cantidad de 0,2 a 25% en peso del uno o más hidrocarburos que tienen de 3 a 10 átomos de carbono.

Se ha encontrado que, en una aproximación muy precisa y para la mayoría de las reacciones, el componente más pesado presente en cantidades "significativas" y seleccionado del monómero principal, uno o más comonómeros y cualesquiera alcanos presentes en la etapa (a) es el componente más importante para determinar la relación G/P mínima y la concentración máxima de dicho componente hidrocarbonado crítico en el gas de purga en la posterior desgasificación para retirar los hidrocarburos residuales.

En particular, aunque se pueden formar componentes más pesados, tales como oligómeros, en la polimerización, habitualmente están en un concentración suficientemente baja o no son lo suficientemente volátiles para provocar problemas medioambientales, de seguridad o de calidad del producto.

De forma similar, aunque es posible que se puedan alimentar al reactor bajos niveles de componentes "más pesados" distintos a los que se podrían considerar los componentes "deseados", por ejemplo como niveles bajos de impurezas en otras alimentaciones, tales componentes también están generalmente en concentraciones relativamente bajas. En la presente invención, éstos no se necesitan considerar a menos que estén presentes (se alimenten) en cantidades por encima de los umbrales definidos (5.000 ppmp para los comonómeros y 1.000 ppmp para los alcanos, con relación a la velocidad de alimentación del monómero principal).

Se entiende que "monómero principal", según se usa en la presente, se refiere al monómero que está presente en la mayor cantidad en la reacción de polimerización.

Los "comonómeros" son monómeros distintos al monómero principal.

Tanto el monómero principal como el uno o más comonómeros tendrán habitualmente de 2 a 10 átomos de carbono (con la condición de que el uno o más comonómeros tengan un número diferente de átomos de carbono que el monómero).

Lo más preferiblemente, el monómero principal es etileno o propileno.

Preferiblemente, el comonómero es una olefina (distinta al monómero principal) que tiene de 2 a 10 átomos de carbono. Así, cuando el monómero principal es propileno, el comonómero puede ser etileno, o puede ser una olefina que tiene 4 o más átomos de carbono, mientras que cuando el monómero principal es etileno, el comonómero puede ser propileno o una olefina que tiene 4 o más átomos de carbono.

Preferiblemente, el comonómero es una olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono.

Alcanos que tienen de 2 a 10 átomos de carbono se pueden utilizar en las reacciones de polimerización por un número de razones. Por ejemplo, alcanos que tienen de 2 a 10 átomos de carbono se pueden usar como diluyentes en procedimientos en suspensión o como componentes inertes y/o fluidos condensables en procedimientos de polimerización en fase gaseosa.

Preferiblemente, están presentes alcanos que tienen al menos 4 átomos de carbono, especialmente si tanto el monómero principal como el comonómero usados tienen menos de 4 átomos de carbono. En este caso, por lo tanto, el componente hidrocarbonado crítico debe tener al menos 4 átomos de carbono.

Típicamente, en una reacción de polimerización en fase gaseosa el alcano estará presente en la mezcla de la reacción de polimerización en una cantidad de al menos 1% en peso, más típicamente al menos 10% en peso, del peso total de la composición de reacción. En contraste, en una reacción de polimerización en fase de suspensión típica, el alcano estará presente en la mezcla de la reacción de polimerización en una cantidad de al menos 90% en peso, más típicamente al menos 95% en peso, del peso total de la composición de reacción.

La relación G/P es un parámetro conocido en un procedimiento de desgasificación, siendo G el caudal (en masa) de

gas de separación por arrastre/purga en la etapa de desgasificación y siendo P el rendimiento de polímero en toda la etapa de desgasificación. La relación G/P exacta puede variar dentro de una columna de desgasificación. Según se usa en la presente, por lo tanto, la relación G/P es según se mide en el punto de entrada del gas en la etapa de desgasificación. Así, G es el caudal másico del gas de purga que entra en la etapa de desgasificación y P es el caudal másico de polímero que abandona la etapa de desgasificación.

Ambos se pueden medir fácilmente. Por ejemplo, el caudal másico del gas de purga se puede medir usando un caudalímetro adecuado a través del cual se hace pasar el gas de purga antes de la etapa de desgasificación, y el rendimiento del polímero se puede medir basándose en el peso de polímero frente al tiempo que sale del desgasificador. (El rendimiento del polímero también se puede determinar exactamente a partir de la cantidad de olefina alimentada al reactor.)

En general, el límite superior de la relación G/P no es crítico. No obstante, usar una relación superior a la necesaria da como resultado un caudal de fase gaseosa superior en la etapa de desgasificación (para un rendimiento de polímero fijado) y un requisito de recirculación superior, habitualmente con un beneficio adicional limitado en cuanto a la retirada de hidrocarburos.

De forma similar, el límite inferior de la concentración de dicho componente hidrocarbonado crítico en el gas de purga no es crítico, pero mientras que una concentración inferior (pureza superior del gas de purga) es beneficiosa para la retirada de hidrocarburos, puede haber una penalización de coste significativa al proporcionar gas de purga con una pureza superior a la necesaria.

La concentración de componente hidrocarbonado crítico en el gas de purga se puede medir mediante análisis de GC de una muestra del gas de purga.

La relación G/P en la etapa de desgasificación está entre $1,25 \cdot X$ y $10 \cdot X$ y la concentración de dicho componente hidrocarbonado crítico en el gas de purga está entre $0,1 \cdot Y$ e Y.

Lo más preferiblemente, la relación G/P en la etapa de desgasificación está entre $1,25 \cdot X$ y $2,5 \cdot X$, especialmente cuando el componente hidrocarbonado crítico tiene 6 o más átomos de carbono, es decir, es relativamente pesado. Se ha determinado que este intervalo es el óptimo para la retirada de hidrocarburos residuales hasta por debajo de los niveles deseados. Por encima del valor de $2,5 \cdot X$, se obtiene un beneficio adicional limitado.

En particular, con respecto a la relación G/P, también se ha encontrado que el límite superior más deseable tiene alguna dependencia del componente hidrocarbonado crítico. Por ejemplo, para la desgasificación de un polímero de etileno como monómero principal y 1-buteno como comonómero y componente hidrocarbonado crítico, el valor de X generalmente es relativamente bajo, de modo que la relación G/P mínima requerida también sea relativamente baja. Aunque todavía sea beneficioso trabajar con una G/P ligeramente superior, en vez de significativamente superior, al mínimo requerido, el penalización por incrementar significativamente la relación G/P con respecto a X es relativamente pequeña, de modo que un intervalo de hasta $10 \cdot X$ puede ser perfectamente aceptable sin una penalización económica significativa.

En contraste, cuando se desgasifica un polímero de etileno como monómero principal y 1-hexeno o 1-octeno como comonómero y componente hidrocarbonado crítico, el valor de X es relativamente grande, y así la relación G/P mínima requerida se incrementa relativamente. Así, los beneficios de trabajar con una G/P ligeramente superior, en vez de significativamente superior, al mínimo requerido son más significativos. Así, cuando el componente hidrocarbonado crítico tiene 6 o más átomos de carbono se prefiere mucho un intervalo de $1,25 \cdot X$ a $2,5 \cdot X$.

La relación G/P mínima y la concentración máxima de dicho componente hidrocarbonado crítico en el gas de purga se pueden calcular basándose en el coeficiente de absorción, K_h , para el polvo de polímero que se va a desgasificar mediante cualquier método adecuado. Por ejemplo, se puede desarrollar y usar un modelo de procedimiento para la etapa de desgasificación. Alternativamente, se puede usar una hoja de cálculo o se puede usar una tabla de valores de la relación G/P mínima y la concentración máxima de dicho componente hidrocarbonado crítico en el gas de purga que se han calculado previamente.

La temperatura, T, en la etapa de desgasificación está típicamente en el intervalo 50 -110°C. Según se usa en la presente, cualquier referencia a la temperatura en o de una etapa de desgasificación se define como la temperatura del polvo de polímero medida a la salida del polímero en la etapa de desgasificación. La temperatura, T, se puede medir usando una sonda de temperatura adecuada situada en la salida del polímero de la etapa de desgasificación.

La temperatura del gas de purga no es crítica pero típicamente estaría en el intervalo de 0-100°C.

La presión, P_{tot} , en la etapa de desgasificación está típicamente en el intervalo de 1 a 2 bares (de 100 a 200 kPa). P_{tot} se puede medir usando un transmisor de presión adecuado situado en la etapa de desgasificación.

Z es el contenido de hidrocarburos residuales máximo deseado del componente hidrocarbonado crítico en el polvo de polímero desgasificado. El valor exacto de Z es obtenido por el experto en la técnica para un procedimiento y componente hidrocarbonado crítico particulares basándose en cuestiones medioambientales relacionadas con el procesamiento y almacenamiento aguas abajo. El valor exacto no es crítico, y de hecho puede variar entre diferentes operarios incluso para el mismo producto dependiendo de los umbrales de seguridad y medioambientales particulares adoptados. Una vez que se elige el valor de Z, el procedimiento de la presente invención asegura que el polímero desgasificado resultante cumpla la especificación requerida. Habitualmente, Z es menor de 1.000 ppmp, preferiblemente menor de 500 ppmp, y lo más preferiblemente menor de 250 ppmp. Habitualmente, el valor es diferente para diferentes hidrocarburos residuales, permitiéndose generalmente cantidades mayores para componentes más pesados debido a su inferior volatilidad. Por ejemplo, para el 1-buteno, Z es habitualmente menor de 100 ppmp, para el 1-hexeno, Z es habitualmente menor de 250 ppmp y para el 1-octeno, Z es habitualmente menor de 500 ppmp.

El contenido de hidrocarburos residuales del componente hidrocarbonado crítico en un polvo de polímero se mide adecuadamente mediante el análisis múltiple del espacio libre superior de una muestra del polímero.

El análisis del espacio libre superior es una técnica conocida para medir los componentes volátiles presentes en una muestra. Está disponible un número de sistemas de análisis disponibles comercialmente, por ejemplo Turbomatrix HS-40, disponible de Perkin Elmer Life and Analytical Sciences, Shelton, CT, Estados Unidos.

En la presente invención, el contenido de hidrocarburos residuales se ha medido en un Turbomatrix HS-40 de Perkin Elmer con una muestra de 0,4 g contenida en un vial para muestras de 22 ml mantenido a 100°C, y equipado con un cromatógrafo de gases (GC) con detector FID, para el análisis de las muestras extraídas.

La muestra en el vial se presuriza hasta 0,14 MPa (20 psi) con gas portador nitrógeno. A continuación, el espacio libre superior se extrae y se transfiere al cromatógrafo de gases para el análisis.

El procedimiento de presurización/extracción se debe repetir 9 veces (múltiple extracción del espacio libre superior) y los resultados se deben totalizar para cada componente que se identifique mediante la GC que proporcione el contenido de hidrocarburos residuales para cada componente hidrocarbonado de interés.

La misma técnica también se puede usar para determinar el contenido de hidrocarburos residuales sobre el polímero formado en la etapa (a) antes de la desgasificación. Sin embargo, no siempre es posible obtener una muestra directamente del reactor. Aunque no es crítico un conocimiento preciso de la cantidad de hidrocarburos residuales sobre el polímero formado en el procedimiento de la presente invención, esto también se puede determinar si se requiere a partir de una gráfica de porcentaje en peso de hidrocarburo absorbido sobre un polvo de polímero representado frente a la presión parcial del hidrocarburo/Psat(T) determinada según se describe previamente para la determinación de Kh, combinada con un conocimiento de la composición de la reacción (en particular las presiones parciales de un componente o componentes pertinentes).

El procedimiento del primer aspecto de la presente invención se refiere generalmente a un procedimiento en el que el polímero que comprende hidrocarburos residuales se somete a una sola etapa de desgasificación que implica el contacto de dicho polímero con un gas de purga ("etapa de purga"). Para evitar dudas, sin embargo, puede haber otras etapas en las que los hidrocarburos se retiren del polvo de polímero diferentes al contacto con un gas de purga, tales como "expansión".

En general, se ha encontrado que el funcionamiento según el primer aspecto de la presente invención proporciona una desgasificación mejorada de tal polvo de polímero en un procedimiento de desgasificación con una sola etapa de purga, basándose en el Kh y el componente hidrocarbonado crítico.

En otro (segundo) aspecto de la presente invención, el uso de condiciones de desgasificación basada en Kh, basándose el mismo en el polvo de polímero que se va a desgasificar, y el componente hidrocarbonado crítico también ha permitido el desarrollo de un procedimiento de desgasificación en dos etapas mejorado.

Así, en un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento de desgasificación mejorado, basado en el control de los parámetros descritos anteriormente, en el que el contenido de hidrocarburos residuales de un polvo de polímero se reduce por debajo de un nivel bajo particular, usando al menos dos etapas de desgasificación, en donde cada una implica poner en contacto un polvo de polímero que se va a desgasificar con un gas de purga, es decir usando al menos dos etapas de purga. Para evitar dudas, como con el primer aspecto, puede haber otras etapas en las que se retiren hidrocarburos del polvo de polímero distintas al contacto con un gas de purga.

Más particularmente, el segundo aspecto de la presente invención proporciona un procedimiento de desgasificación en el que un polímero que comprende hidrocarburos residuales que comprenden uno o más hidrocarburos que tienen de 3 a 10 átomos de carbono se somete a al menos dos pasos que implican el contacto de dicho polvo de

polímero con un gas de purga, y en donde las condiciones en estos dos pasos del procedimiento de desgasificación se controlan basándose en el polímero que se desgasifica y mientras se optimiza el uso de componentes de los hidrocarburos residuales retirados como al menos una porción del gas de purga.

5 Así, en un segundo aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de un polvo de polímero desgasificado, procedimiento que comprende

a) alimentar;

i) a monómero principal, y

ii) uno o más comonómeros alimentados en una cantidad de al menos 5.000 partes por millón en peso (ppmp) con relación a la velocidad de alimentación del monómero principal, y

10 iii) opcionalmente uno o más alcanos añadidos que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, alimentados en una cantidad de al menos 1.000 partes por millón en peso (ppmp) con relación a la velocidad de alimentación del monómero principal; a un reactor de polimerización en el que el monómero y los comonómeros reaccionan para formar un polímero que comprende hidrocarburos residuales que comprenden uno o más hidrocarburos que tienen de 3 a 10 átomos de carbono;

15 b) hacer pasar el polímero a una primera etapa de desgasificación en la que, a una temperatura, T_1 , en el intervalo de 50 a 110°C, se pone en contacto con un primer gas de purga para retirar al menos algo de los hidrocarburos residuales como una primera fase gaseosa y dar un polímero con un contenido reducido de hidrocarburo residual, que se hace pasar a una segunda etapa de desgasificación,

20 c) en una segunda etapa de desgasificación, a una temperatura, T_2 , en el intervalo de 50 a 110°C, poner en contacto el polímero retirado de la primera etapa de desgasificación con un segundo gas de purga para producir un polvo de polímero desgasificado con una concentración de componente hidrocarbonado crítico menor de Z_f ppmp y una segunda fase gaseosa,

caracterizado porque:

25 1) la primera fase gaseosa procedente de la primera etapa de desgasificación se trata para retirar hidrocarburos que tienen más de 3 átomos de carbono y dejar una tercera fase gaseosa que comprende predominantemente gas inerte e hidrocarburos que tienen 3 o menos átomos de carbono, al menos una porción de la cual se recicla a la primera etapa de desgasificación como al menos una porción del primer gas de purga,

2) la relación G/P en la primera etapa de desgasificación es mayor que la relación G/P en la segunda etapa de desgasificación, y está entre $1,25 \cdot X_1$ y $10 \cdot X_1$ donde:

30
$$X_1 = 28/M_w/100 \cdot K_h \cdot P_{tot1} / P_{sat}(T_1),$$

3) la concentración del componente hidrocarbonado crítico en partes por millón en volumen en el primer gas de purga es menor que Y_1 , donde:

$$Y_1 = 100 \cdot (P_{sat}(T_1)/P_{tot1}/K_h) \cdot 2000,$$

y

35 4) el segundo gas de purga es un gas inerte y/o la concentración del componente hidrocarbonado crítico en partes por millón en volumen en el segundo gas de purga es menor que Y_2 , donde $Y_2 = 100 \cdot (P_{sat}(T_2)/P_{tot2}/K_h) \cdot Z_f$,

en donde:

G es el caudal másico del gas de purga en la etapa de desgasificación respectiva,

P es el rendimiento de polímero en la etapa de desgasificación respectiva,

40 K_h es el coeficiente de absorción para el polvo de polímero que se va a desgasificar, siendo el "componente hidrocarbonado crítico" el componente hidrocarbonado más pesado seleccionado de (i), (ii) y (iii) alimentados en la etapa (a),

Mw, Psat(T₁) y Psat(T₂) son, respectivamente, el peso molecular, la presión de vapor saturado de hidrocarburo por encima del líquido a la temperatura T₁, y la presión de vapor saturado de hidrocarburo por encima del líquido a la temperatura T₂, siendo todos del componente hidrocarbonado crítico, y

5 Ptot1 y Ptot2 son, respectivamente, las presiones totales en las etapas de desgasificación primera y segunda, y con la condición de que cuando el componente hidrocarbonado crítico tenga 6 o más átomos de carbono, pero también se alimenten a la reacción de la etapa (a) uno o más componentes seleccionados de (ii) y (iii) que tienen 4 o 5 átomos de carbono, entonces la segunda etapa de desgasificación se haga funcionar de modo que

10 I. el polvo de polímero desgasificado también tenga una concentración del componente hidrocarbonado más pesado seleccionado de los uno o más componentes seleccionados de (ii) y (iii) en la etapa (a) que tienen 4 o 5 átomos de carbono de menos de z_f partes por millón en peso, y

II. que el segundo gas de purga sea un gas inerte y/o la concentración del componente hidrocarbonado más pesado seleccionado del uno o más componentes seleccionados de (ii) y (iii) en la etapa (a) que tiene 4 o 5 átomos de carbono en el segundo gas de purga sea menor de que y₂ (en partes por millón en volumen), donde

$$y_2 = 100 * (psat(T_2) / P_{tot2} / K_h) * z_f,$$

15 donde psat(T₂) es la presión de vapor saturado de hidrocarburo por encima del líquido a la temperatura T₂, del componente hidrocarbonado más pesado seleccionado de los uno o más componentes seleccionados de (ii) y (iii) en la etapa (a) que tienen 4 o 5 átomos de carbono.

El procedimiento del segundo aspecto de la presente invención proporciona un polvo de polímero con una concentración de componente hidrocarbonado crítico de menos de Z_f ppmp.

20 El valor, Z_f, es seleccionado habitualmente por el operario del procedimiento basándose en cuestiones de seguridad o medioambientales relacionados con el procesamiento y el almacenamiento aguas abajo, y habitualmente es menor de 1.000 ppmp, y preferiblemente menor de 500 ppmp. Habitualmente, el valor es diferente para diferentes hidrocarburos residuales, permitiéndose generalmente cantidades mayores para componentes más pesados debido a su menor volatilidad. Por ejemplo, para el 1-buteno, Z_f es habitualmente menor de 100 ppmp, para el 1-hexeno, Z_f es habitualmente menor de 250 ppmp y para el 1-octeno, Z_f es habitualmente menor de 500 ppmp.

30 Más específicamente, la primera etapa de desgasificación es particularmente eficaz en la retirada de hidrocarburos "más pesados" (lo que, según se usa en la presente, significa que tienen 6 o más átomos de carbono) tales como 1-octeno, 1-hexeno y hexano. La primera etapa de desgasificación funciona con un caudal de gas de purga relativamente alto en tales circunstancias, pero hay un requerimiento inferior sobre la concentración de hidrocarburos en el primer gas de purga. En contraste, para la desgasificación de hidrocarburos tales como 1-buteno, normalmente se requeriría un caudal inferior de gas de purga pero con una pureza superior. En la presente invención, aunque todavía se puede retirar una cantidad significativa de tales hidrocarburos "más ligeros" en la primera etapa de desgasificación, así como componentes más pesados que podrían estar presentes, el contenido de hidrocarburos residuales deseado final se consigue mediante el uso de la segunda etapa de desgasificación usando un segundo gas de purga relativamente puro.

40 Aunque el procedimiento de desgasificación en dos etapas del segundo aspecto de la presente invención es flexible para la desgasificación de polímeros que tienen hidrocarburos "más ligeros" o que tienen hidrocarburos "más pesados", lo más ventajosamente, el procedimiento de desgasificación en dos etapas puede proporcionar una desgasificación muy eficaz de polímeros que comprenden una mezcla de componentes hidrocarbonados residuales "más pesados" y "más ligeros". Por componentes hidrocarbonados residuales "más ligeros" se entiende uno o más componentes hidrocarbonados residuales que tienen 5 o menos átomos de carbono. En contraste, por componentes hidrocarbonados residuales "más pesados" se entiende uno o más componentes hidrocarbonados residuales que tienen 6 o más átomos de carbono.

45 En tales sistemas con una combinación de componentes, p. ej. pentano y 1-octeno, el segundo aspecto de la presente invención se caracteriza por que la concentración de componentes tanto "más pesados" como "más ligeros" en el segundo gas de purga está limitada. Así, cuando el componente hidrocarbonado crítico tiene 6 o más átomos de carbono, p. ej. 1-octeno, pero también se alimentan a la reacción de la etapa (a) cantidades significativas de uno o más comonomeros y/o uno o más alcanos añadidos que tienen de 4 a 5 átomos de carbono, p. ej. pentano, entonces se limita la concentración de los componentes tanto "más pesados" como "más ligeros" en el segundo gas de purga. Esto asegura que la concentración de hidrocarburos residuales total sea menor de Z_f basándose en el componente más pesado 1-octeno, pero la concentración de pentano en el polímero final también debe estar por debajo de su nivel de seguridad.

La primera etapa de desgasificación proporciona un polímero con un contenido reducido de hidrocarburo residual. Como con el primer aspecto, el polímero formado en la etapa (a) comprende típicamente hidrocarburos residuales en una cantidad de 0,2 a 25% en peso de los uno o más hidrocarburos que tienen de 3 a 10 átomos de carbono. Generalmente, la mayoría de los hidrocarburos residuales en el polímero que pasa a las dos etapas de desgasificación se retira en la primera etapa de desgasificación. Generalmente, el polímero que sale de la primera etapa de desgasificación tiene un contenido de hidrocarburos residuales (medido como hidrocarburos residuales totales) de menos de 2.000 ppmp, y preferiblemente menos de 1.000 ppmp.

El polímero con un contenido reducido de hidrocarburos residuales que sale de la primera etapa de desgasificación tendrá típicamente una concentración del componente hidrocarbonado crítico de menos de 1.000 ppmp.

- 10 En una realización, un contenido de hidrocarburos residuales máximo deseado del componente crítico en el polvo de polímero que sale de la primera etapa de desgasificación, Z_i , puede ser seleccionado por el operario basándose en el valor Z_i deseado. En esta realización particular, la concentración del componente hidrocarbonado crítico en el primer gas de purga es menor de Y_1 , donde:

$$Y_1 = 100 * (P_{\text{sat}}(T_1) / P_{\text{tot1}} / K_h) * Z_i.$$

- 15 donde Z_i es el contenido de hidrocarburos residuales máximo deseado del componente crítico en el polvo de polímero que sale de la primera etapa de desgasificación, siendo Z_i menor de 2.000 ppmp.

- Z_i es habitualmente menor de 1.000 ppmp. Hasta una aproximación razonable, un valor adecuado de Z_i puede ser seleccionado por el operario basándose en el valor Z_i . Típicamente, Z_i es hasta 20 veces superior que Z_i . Más típicamente, para la desgasificación de polímeros que tienen uno o más componentes hidrocarbonados residuales que tienen 4 o menos átomos de carbono como el componente más pesado, habitualmente es adecuada una relación de Z_i a Z_i de 10 a 20. En contraste, para la desgasificación de polímeros que tienen uno o más componentes hidrocarbonados residuales que tienen 5 o más átomos de carbono como el componente más pesado, habitualmente es adecuada una relación de Z_i a Z_i de 5 a 10, mientras que para la desgasificación de polímeros que tienen uno o más componentes hidrocarbonados residuales que tienen 6 o más átomos de carbono como el componente más pesado, habitualmente es adecuada una relación de 1,1 a 5.

Las características preferidas del segundo aspecto son generalmente como para el primer aspecto.

Así, el polvo de polímero es preferiblemente un polietileno o un polipropileno preparado polimerizando etileno y/o propileno, lo más preferiblemente con uno o más comonómeros C4 a C10.

- 30 Además, la relación G/P en la primera etapa de desgasificación está lo más preferiblemente entre 1,25*X y 2,5*X, especialmente cuando el componente hidrocarbonado crítico tiene 6 o más átomos de carbono, es decir, es relativamente pesado.

- La relación entre T_1 and T_2 no es especialmente crítica. En general, no se aplica un calentamiento (o enfriamiento) específico entre las etapas de desgasificación, y así T_1 y T_2 habitualmente son similares, siendo T_2 ligeramente inferior que T_1 debido a una pequeña cantidad de enfriamiento que se produce durante la segunda etapa de desgasificación en contacto con el segundo gas de purga.

De forma similar, para P_{tot1} y P_{tot2} , la relación entre ellas no es especialmente crítica. En general, P_{tot1} y P_{tot2} habitualmente son similares, estando presentes ligeras diferencias solo debido a la disminución de presión inherente a medida que el gas de purga y el polvo de polímero pasan a través de las etapas de desgasificación.

- 40 La etapa (a) de los aspectos primero y segundo de la presente invención puede comprender, además de la reacción en la que se forma el polímero que se va a desgasificar, una o más etapas de eliminación de productos y tratamiento de productos intermedios antes de la etapa o las etapas de desgasificación de la presente invención.

- Por ejemplo, en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa, el polvo de polímero se puede retirar del reactor en el que se forma y hacerlo pasar a un depósito de expansión u otra etapa de despresurización, en donde se reduce la presión. Esta etapa, que también se puede considerar una etapa de desgasificación preliminar, habitualmente da como resultado la retirada de la mayoría de los hidrocarburos de la fase gaseosa, así como porciones significativas de cualesquiera hidrocarburos absorbidos. Se pueden retirar en esta etapa porciones significativas de etileno y/o propileno, pero porciones inferiores de hidrocarburos C4 a C10 absorbidos. Así, los hidrocarburos residuales que generalmente son difíciles de retirar, y para los que es más útil la presente invención, son los hidrocarburos residuales C4 a C10.

- 50 En un procedimiento en suspensión típico, la reacción tiene lugar en un reactor de circuito. La suspensión se retira

del circuito y se despresuriza a presión intermedia. Se puede aplicar calentamiento para compensar el enfriamiento del polvo por la vaporización de hidrocarburos líquidos. Componentes ligeros tales como componentes C2, C3 y la mayoría de los C4 se pueden desgasificar de nuevo, pero una cantidad significativa de componentes C4 y más pesados permanece sobre el polvo que a continuación se puede hacer pasar a las etapas de desgasificación de la presente invención.

En el segundo aspecto del procedimiento de la presente invención, la primera etapa de desgasificación da como resultado habitualmente la retirada de la mayoría de los hidrocarburos residuales del polímero, y generalmente da como resultado la retirada de cualesquiera hidrocarburos más pesados hasta cerca de o por debajo de una concentración aceptable en el polvo de polímero. Sin embargo, mientras que la mayoría de un componente tal como 1-buteno también se retiraría en la primera etapa de desgasificación, es difícil obtener la pureza del primer gas de purga requerida para alcanzar niveles aguas abajo aceptables usando un gas de purga parcialmente reciclado.

(Obviamente, el nitrógeno puro usado como gas de purga para la primera etapa de desgasificación, por ejemplo, cumpliría el requisito de pureza, pero sería costoso poner esto en práctica, especialmente cuando también se desea retirar hidrocarburos más pesados y de ahí que se requiera un caudal superior al que se requeriría solo para la retirada de 1-buteno.)

En el segundo aspecto del procedimiento de la presente invención, la retirada de hidrocarburos residuales más ligeros se consigue mediante el uso de una segunda etapa de desgasificación, aguas abajo de la primera, en donde el polímero retirado de la primera etapa de desgasificación se pone en contacto con un segundo gas de purga.

Preferiblemente, el segundo gas de purga es un gas inerte, y lo más preferiblemente es nitrógeno. Preferiblemente, el segundo gas de purga es un gas inerte "reciente" o "puro". Por "reciente" se entiende que dicho gas no es un gas reciclado. Tales corrientes se consideran libres de componentes hidrocarbonados, al menos para los propósitos de la presente invención.

La relación G/P en la segunda etapa de desgasificación es menor que en la primera etapa de desgasificación. En general, la G/P en la segunda etapa de desgasificación está entre 0,005 y 0,05, prefiriéndose los valores superiores dentro de este intervalo para la desgasificación de polvos de polímero que tienen un componente hidrocarbonado crítico más pesado, aunque la variación requerida para componentes hidrocarbonados críticos más pesados con relación a componentes hidrocarbonados críticos más ligeros en la segunda etapa de desgasificación es generalmente menor que en la primera etapa de desgasificación.

Además, la relación G/P en la segunda etapa de desgasificación en comparación con la relación G/P en la primera etapa de desgasificación generalmente se reduce a medida que se incrementa el peso del componente hidrocarbonado crítico. Típicamente, la relación G/P en la primera etapa de desgasificación está entre 1,1 y 10 veces la G/P en la segunda etapa de desgasificación. Se prefieren valores superiores dentro de este intervalo a medida que se incrementa el peso del componente hidrocarbonado crítico.

En la etapa (1) del segundo aspecto de la presente invención, la primera fase gaseosa procedente de la primera etapa de desgasificación se trata para retirar hidrocarburos que tienen más de 3 átomos de carbono y dejar una tercera fase gaseosa que comprende predominantemente gas inerte e hidrocarburos que tienen 3 o menos átomos de carbono, al menos una porción de la cual se recicla a la primera etapa de desgasificación como al menos una porción del primer gas de purga.

En una realización, una porción de la tercera fase gaseosa forma todo el primer gas de purga, es decir, no se le añade otro gas.

En una segunda realización, al menos una porción de la segunda fase acuosa resultante de la segunda etapa de desgasificación se usa como una porción del primer gas de purga en la primera etapa de desgasificación. En esta realización, al menos una porción de la tercera fase gaseosa y al menos una porción de la segunda fase gaseosa se combinan preferiblemente para formar el primer gas de purga.

Esto se puede conseguir realizando las etapas de desgasificación primera y segunda en dos columnas separadas, y mezclando la totalidad o una porción de la segunda fase gaseosa que sale de la segunda etapa de desgasificación con la totalidad o una porción de la tercera fase gaseosa, antes de hacer pasar la corriente mezclada como el primer gas de purga a la primera etapa de desgasificación.

Alternativamente, las etapas de desgasificación primera y segunda se pueden realizar en una sola columna combinada. En estas circunstancias, se puede considerar que la columna tiene dos secciones separadas para las etapas de desgasificación primera y segunda, y al menos una porción de la tercera corriente gaseosa se alimenta a la columna en un estadio intermedio entre estas dos secciones donde se combina con la segunda fase gaseosa en la columna. En estas circunstancias, toda la segunda fase gaseosa se usa como una porción del primer gas de purga.

Las purgas de gas se pueden tomar del procedimiento, p. ej. de la tercera fase gaseosa, para evitar la acumulación de hidrocarburos inertes.

Algunos valores típicos se dan posteriormente para la polimerización de etileno con diferentes comonomeros como el componente hidrocarbonado crítico, y se ilustran adicionalmente en los Ejemplos. Estos valores derivan de un procedimiento en el que se usa nitrógeno de purga como el segundo gas de purga y en el que toda la segunda fase gaseosa retirada de la segunda etapa de desgasificación se hace pasar a la primera etapa de desgasificación como una porción del primer gas de purga. Estos ejemplos muestran que, aunque la cantidad del segundo gas de purga requerida en el procedimiento la presente invención, y de ahí la relación G/P en la segunda etapa de desgasificación, tiende a incrementarse con el incremento de peso del componente hidrocarbonado crítico, la proporción del primer gas de purga que constituye la segunda corriente gaseosa tiende a disminuir con el incremento de peso del componente hidrocarbonado crítico puesto que la relación G/P deseada en la primera etapa de desgasificación también tiende a incrementarse con el incremento de peso del componente hidrocarbonado crítico. Este incremento de la relación G/P se obtiene teniendo un flujo total mayor del primer gas de purga, que da como resultado un incremento de flujo de la primera corriente gaseosa, y un mayor flujo de la tercera corriente gaseosa reciclada al primer gas de purga.

Se debe apuntar que estos valores solo se proporcionan como ejemplos de las tendencias generales entre diferentes componentes hidrocarbonados críticos, y los requisitos clave se definen mejor aún mediante las ecuaciones definidas en la presente.

Componente hidrocarbonado crítico	1-buteno	1-hexeno	1-octeno
G/P en la segunda etapa de desgasificación	0,008	0,02	0,04
G/P en la primera etapa de desgasificación	0,010	0,05	0,30
Concentración de hidrocarburo crítico en el primer gas de purga	52.000 ppmv	3.000 ppmv	55 ppmv

La primera fase gaseosa procedente de la primera etapa de desgasificación se puede tratar para retirar hidrocarburos que tienen más de 3 átomos de carbono y dejar una tercera fase gaseosa que comprende predominantemente gas inerte e hidrocarburos que tienen 3 o menos átomos de carbono mediante cualquier técnica adecuada. Ejemplos son condensación, compresión/refrigeración, absorción de hidrocarburos sobre un lecho fijo y separación con membranas. Una técnica particularmente preferida es el uso de separación a baja presión y a baja temperatura usando un ventilador de baja presión y separación por refrigeración.

Según se usa en la presente, "baja presión" significa una presión de menos de 4 bares, preferiblemente en el intervalo de 1 a 4 bares, y un ventilador de baja presión se define como un dispositivo que hace circular gas mientras genera un diferencial de presión por debajo de una relación de compresión de 3,5.

Según se usa en la presente, "baja temperatura" significa una temperatura de menos de 0°C, preferiblemente en el intervalo de -40°C a 0°C, y un sistema de refrigeración se define como un sistema en el que la corriente de entrada se enfría para producir una corriente de salida a una temperatura entre 0 y -40°C. Los hidrocarburos que tienen más de 3 átomos de carbono retirados mediante este procedimiento se retiran como una purga líquida de esta etapa.

Tales procedimientos tienen la ventaja de usar componentes mecánicos (tales como cambiadores, ventiladores y bombas) inalterados por la presencia de catalizador, cocatalizador y finos. Por el contrario, los compresores de proceso, tales como compresores de pistón, han resultado ser menos fiables bajo tales condiciones.

Esta técnica particular tiene una baja caída de presión, que tiene la ventaja particular de que no se requiere compresor en la tercera fase gaseosa antes de su uso en la primera etapa de desgasificación (y cualquier diferencial de presión se puede formar proporcionando la segunda fase gaseosa a una presión ligeramente superior que la tercera fase gaseosa).

Algunos o todos los hidrocarburos retirados que tienen más de 3 átomos de carbono se pueden reciclar al procedimiento de polimerización original, opcionalmente con una purga para evitar la acumulación de hidrocarburos y materiales inertes.

El producto de la presente invención se puede hacer pasar directamente a un procesamiento posterior o se puede almacenar.

Las etapas de desgasificación primera y segunda del segundo aspecto se pueden realizar en recipientes separados,

pero preferiblemente se realizan en un solo recipiente ("un desgasificador combinado"). Tal recipiente normalmente tendría una primera sección de desgasificación situada en una sección superior, y el polímero procedente de la primera etapa de desgasificación caería por gravedad en la segunda sección de desgasificación situada por debajo.

5 El tiempo de permanencia total del polvo en las etapas de desgasificación primera y segunda está típicamente entre 0,5 y 3 horas.

La etapa (a) de los aspectos primero y segundo de la presente invención puede tener lugar en cualquier recipiente de reacción adecuado.

10 Preferiblemente, la reacción de la etapa (a) se lleva a cabo como una reacción en fase gaseosa, y lo más preferiblemente se lleva a cabo continuamente en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa. Tales reactores y su funcionamiento son muy conocidos, y ejemplos incluyen EP 0 475 603, EP 1 240 217, EP 1 484 344 y EP 0 855 411.

15 Dos o más recipientes de reacción que se usan secuencialmente para producir un producto polimérico pueden estar presentes en un procedimiento de polimerización comercial. Un ejemplo de tales procedimientos es la producción de polietilenos bimodales usando dos reactores que funcionan bajo condiciones diferentes. En tales circunstancias, la reacción de la etapa (a) de la presente invención es el último recipiente de reacción en la secuencia.

20 En procedimientos en lecho fluidizado, las partículas de polímero que se forman se mantienen en estado fluidizado en virtud de una mezcla gaseosa de reacción que contiene los monómeros que se van a polimerizar trasladándose en una corriente ascendente. El polímero así fabricado en forma de polvo generalmente se drena del reactor a fin de mantener el lecho de partículas de polímero fluidizadas a un volumen más o menos constante. El procedimiento emplea generalmente una rejilla de fluidización que distribuye la mezcla gaseosa de reacción a través del lecho de partículas de polímero y que actúa como un soporte para el lecho en el caso de un corte en el flujo del gas ascendente. La mezcla gaseosa de reacción que abandona la parte superior del reactor de lecho fluidizado se recircula a la base del último por debajo de la rejilla de fluidización por medio de un conducto de circulación externo.

25 La polimerización de las olefinas es una reacción exotérmica. La mezcla de reacción que comprende las olefinas que se van a polimerizar generalmente se enfría por medio de al menos un cambiador de calor dispuesto en el exterior del reactor antes de reciclarse. Uno o más compuestos se pueden inyectar en la zona de reacción en forma líquida. La vaporización del líquido en la zona de reacción proporciona el efecto de enfriamiento directamente en la zona de reacción.

30 La polimerización se lleva a cabo adecuadamente en fase gaseosa a una presión absoluta de entre 0,5 y 6 MPa y a una temperatura de entre 30°C y 130°C. Por ejemplo, para la producción de LLDPE, la temperatura está adecuadamente en el intervalo de 75-100°C y para HDPE la temperatura es típicamente 80-115°C dependiendo de la actividad del catalizador usado y las propiedades del polímero deseadas.

La presión total en el reactor de polimerización en fase gaseosa está lo más preferiblemente entre 1,5 y 3 MPa.

35 El polímero obtenido como producto retirado del recipiente de reacción se hace pasar a un recipiente de desgasificación en el que se pone en contacto con un gas de purga para retirar los hidrocarburos residuales.

40 La etapa o las etapas de desgasificación de la presente invención pueden tener lugar en cualquier recipiente o recipientes de desgasificación adecuados. Por ejemplo, el recipiente de desgasificación puede consistir en un "desgasificador combinado" en el que están presentes dos o más platos de desgasificación en una sola columna de desgasificación. El contacto del gas de purga y el polímero que se va a desgasificar habitualmente tiene lugar en contracorriente, por ejemplo haciendo pasar gas de purga a la base de un recipiente de desgasificación y polímero que se va a desgasificar a la parte superior de dicho recipiente de modo que se pongan en contacto en el mismo, y extraer el polímero desgasificado de la base y el gas de purga de la parte superior del recipiente.

45 El catalizador usado en la producción del polímero en la etapa (a) puede ser cualquier catalizador adecuado. Ejemplos de catalizadores adecuados que se conocen para reacciones de polimerización incluyen metaloceno, catalizadores de Ziegler (o "Ziegler-Natta") y "Phillips" (o de "cromo"), y sus mezclas.

Ejemplos

Ejemplo Comparativo: Modelo de transferencia de masa.

Se han hecho intentos de establecer un modelo de desgasificación usando un modelo de transferencia de masa.

Un problema con los modelos de transferencia de masa es que los coeficientes de difusión que usan pueden ser

bastante difíciles de obtener. Sin embargo, se intentó un modelo basado en la integración de la ley de difusión de Fick.

La teoría indica que la difusión, y por lo tanto la desgasificación, dependerán del diámetro de partícula. Sin embargo, esto no se ha observado ni en una planta industrial ni a escala de laboratorio.

- 5 1) El tamaño de partícula medio de un producto polimérico se incrementó mediante la adición de un acelerador de la actividad en una planta industrial. El modelo basado en la transferencia de masa indica que las partículas mayores darán como resultado una difusión diferente, y sin el ajuste de un contenido de hidrocarburos residuales diferente. Sin embargo, no se observaba variación del comportamiento de desgasificación.
- 10 2) El coeficiente de difusión global (D/r^2) se ha medido para los finos y para polvo normal a escala de laboratorio. De nuevo, un modelo basado en la transferencia de masa indica que las partículas mayores darán como resultado diferentes coeficientes de difusión. Sin embargo, de acuerdo con los resultados obtenidos industrialmente, y a diferencia de los resultados esperados del modelo de transferencia de masa, se observa el mismo valor tanto para los finos como para el polvo normal.

- 15 Los resultados experimentales anteriores muestran que las velocidades de difusión reales entre las fases sólida y gaseosa no son las mismas que se predicen usando un modelo de transferencia de masa, tal como el descrito en WO 2008/024517. Esto reduce la utilidad de tales modelos.

Ejemplo 1: Funcionamiento basado en el coeficiente de absorción, Kh

Se ha establecido un modelo de desgasificación usando el coeficiente de absorción, Kh, para definir la relación G/P mínima y la concentración máxima de dicho componente hidrocarbonado crítico en el gas de purga.

- 20 El procedimiento comprende una desgasificación en dos pasos en una sola columna de desgasificación. En una primera etapa de desgasificación, el polímero producido se pone en contacto en contracorriente con un primer gas de purga a una presión, P_{tot1} , de 1,20 bares y una temperatura, T_1 , de 65°C, y en la segunda etapa de desgasificación, posteriormente el polímero se pone en contacto en contracorriente con nitrógeno puro (como segundo gas de purga) a una presión, P_{tot2} , de 1,25 bares y una temperatura, T_2 , de 65°C.
- 25 El primer gas de purga comprende la segunda fase gaseosa completa (nitrógeno más componentes desgasificados procedentes de la segunda etapa de desgasificación) que sale de la segunda etapa de desgasificación, combinada con una porción de gas reciclado obtenida recogiendo la primera fase gaseosa que sale de la primera etapa de desgasificación y tratando dicha corriente para retirar de la misma hidrocarburos que tienen más de 3 átomos de carbono.
- 30 Algunos valores típicos de los caudales y las relaciones G/P requeridos, junto con las purezas de los gases se dan posteriormente para la polimerización de etileno con uno o más comonómeros, cada uno de los cuales forma el componente hidrocarbonado crítico en dichos Ejemplos.

Componente hidrocarbonado crítico	1-buteno	1-hexeno	1-octeno
Velocidad de alimentación de polímero a la primera etapa de desgasificación	40 T/h	40 T/h	40 T/h
Kh	8	9	12
X1	0,006	0,0282	0,2288
Caudal del primer gas de purga	0,93 T/h	2,1 T/h	12,6 T/h
Componente hidrocarbonado crítico	1-buteno	1-hexeno	1-octeno
G/P en la primera etapa de desgasificación	0,02	0,05	0.3
Y1	52.584 ppmv	5.116 ppmv	329 ppmv

Concentración de hidrocarburos críticos en el primer gas de purga (ppmv)	52.544 ppmv	3.417 ppmv	55 ppmv
Contenido de hidrocarburos críticos residuales después de la primera etapa de desgasificación	634 ppmp	434 ppmp	301 ppmp (+ 420 ppmp de C5)
Caudal de N ₂ como segundo gas de purga	0,6 T/h	0,8 T/h	1.5 T/h
G/P en la segunda etapa de desgasificación	0,015	0,02	0,04
Contenido de hidrocarburos críticos residuales después de la segunda etapa de desgasificación	36 ppmp	183 ppmp	256 ppmp (+ 38 ppmp de C5)

5 Se puede observar de lo anterior que cuando se desgasifica un polímero que comprende 1-buteno, la segunda etapa de desgasificación es crítica para obtener un bajo contenido de hidrocarburos residuales en el polímero desgasificado. Con el 1-hexeno se obtiene un contenido de hidrocarburos residuales inferior de la primera etapa de desgasificación, aunque la segunda etapa de desgasificación todavía sirve para reducir adicionalmente de forma significativa el contenido de hidrocarburos residuales.

Para el polímero que comprende una mezcla y pentano y 1-octeno la primera etapa de desgasificación proporciona una buena retirada del componente de 1-octeno, y la segunda etapa de desgasificación reduce el nivel de pentano adicionalmente.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de un polvo de polímero desgasificado, procedimiento que comprende:

a) alimentar;

i) un monómero principal, y

5 ii) uno o más comonómeros alimentados en una cantidad de al menos 5.000 ppmp con relación a la velocidad de alimentación del monómero principal, y

iii) opcionalmente uno o más alcanos añadidos que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, alimentados en una cantidad de al menos 1.000 ppmp con relación a la velocidad de alimentación del monómero principal;

10 a un reactor de polimerización en el que el monómero y los comonómeros reaccionan para formar un polímero que comprende hidrocarburos residuales que comprenden uno o más hidrocarburos que tienen de 3 a 10 átomos de carbono, y

b) hacer pasar el polímero a una etapa de desgasificación en la que se pone en contacto con un gas de purga para retirar al menos algo de los hidrocarburos residuales,

caracterizado porque:

15 1) la relación G/P en la etapa de desgasificación es superior a una relación G/P mínima, siendo G el caudal másico de gas de purga en la etapa de desgasificación y siendo P el rendimiento de polímero de la etapa de desgasificación, y

20 2) el gas de purga tiene una concentración de componente hidrocarbonado crítico que es inferior a una concentración máxima de dicho componente hidrocarbonado crítico en el gas de purga, siendo el componente hidrocarbonado crítico el componente hidrocarbonado más pesado seleccionado de (i), (ii) y (iii) alimentados en la etapa (a);

relación G/P mínima y concentración máxima de dicho componente hidrocarbonado crítico en el gas de purga que se han calculado basándose en el coeficiente de absorción, K_h , para el polvo de polímero que se va a desgasificar, y en donde la relación G/P mínima es $1,25 \cdot X$, donde $X = 28/M_w/100 \cdot K_h \cdot P_{tot} / P_{sat}(T)$ y la concentración máxima de dicho componente hidrocarbonado crítico en el gas de purga es Y, donde $Y = 100 \cdot (P_{sat}(T)/P_{tot}/K_h) \cdot Z$

donde:

T es la temperatura del polvo de polímero en la salida de polímero de la etapa de desgasificación,

M_w y $P_{sat}(T)$ son, respectivamente, el peso molecular y la presión de vapor saturado de hidrocarburos por encima del líquido a la temperatura T, del componente hidrocarbonado crítico,

30 P_{tot} es la presión medida por encima del polvo que se va a desgasificar en la columna de desgasificación, y

Z es el contenido de hidrocarburos residuales máximo deseado del componente crítico en el polvo de polímero desgasificado,

y además en donde la relación G/P en la etapa de desgasificación está entre $1,25 \cdot X$ y $10 \cdot X$ y la concentración de dicho componente hidrocarbonado crítico en el gas de purga está entre $0,1 \cdot Y$ e Y.

35 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polímero formado en la etapa (a) comprende hidrocarburos residuales en una cantidad de 0,2 a 25% en peso de dichos uno o más hidrocarburos que tienen de 3 a 10 átomos de carbono.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la relación G/P en la etapa de desgasificación está entre $1,25 \cdot X$ y $2,5 \cdot X$.

40 4. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura del polvo de polímero, T, en la etapa de desgasificación está en el intervalo 50 - 110°C.

5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la presión, P_{tot} , en la

etapa de desgasificación está en el intervalo de 100 a 200 kPa.

6. Un procedimiento para la producción de un polvo de polímero desgasificado, procedimiento que comprende

a) alimentar;

i) a monómero principal, y

5 ii) uno o más comonómeros alimentados en una cantidad de al menos 5.000 partes por millón en peso (ppmp) con relación a la velocidad de alimentación del monómero principal, y

iii) opcionalmente uno o más alcanos añadidos que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, alimentados en una cantidad de al menos 1.000 partes por millón en peso (ppmp) con relación a la velocidad de alimentación del monómero principal;

10 a un reactor de polimerización en el que el monómero y los comonómeros reaccionan para formar un polímero que comprende hidrocarburos residuales que comprenden uno o más hidrocarburos que tienen de 3 a 10 átomos de carbono;

15 b) hacer pasar el polímero a una primera etapa de desgasificación en la que, a una temperatura, T_1 , en el intervalo de 50 a 110°C, se pone en contacto con un primer gas de purga para retirar al menos algo de los hidrocarburos residuales como una primera fase gaseosa y dar un polímero con un contenido reducido de hidrocarburo residual, que se hace pasar a una segunda etapa de desgasificación,

20 c) en una segunda etapa de desgasificación, a una temperatura, T_2 , en el intervalo de 50 a 110°C, poner en contacto el polímero retirado de la primera etapa de desgasificación con un segundo gas de purga para producir un polvo de polímero desgasificado con una concentración de componente hidrocarbonado crítico menor de Z_f ppmp y una segunda fase gaseosa, caracterizado porque:

1) la primera fase gaseosa procedente de la primera etapa de desgasificación se trata para retirar hidrocarburos que tienen más de 3 átomos de carbono y dejar una tercera fase gaseosa que comprende predominantemente gas inerte e hidrocarburos que tienen 3 o menos átomos de carbono, al menos una porción de la cual se recicla a la primera etapa de desgasificación como al menos una porción del primer gas de purga,

25 2) la relación G/P en la primera etapa de desgasificación es mayor que la relación G/P en la segunda etapa de desgasificación, y está entre $1,25 \cdot X_1$ y $10 \cdot X_1$ donde:

$$X_1 = 28/Mw/100 \cdot K_h \cdot P_{tot1} / P_{sat}(T_1),$$

3) la concentración del componente hidrocarbonado crítico en partes por millón en peso en el primer gas de purga es menor que Y_1 , donde:

30
$$Y_1 = 100 \cdot (P_{sat}(T_1)/P_{tot1}/K_h) \cdot 2000,$$

y

4) el segundo gas de purga es una gas inerte y/o la concentración del componente hidrocarbonado crítico en partes por millón en volumen en el segundo gas de purga es menor que Y_2 , donde $Y_2 = 100 \cdot (P_{sat}(T_2)/P_{tot2}/K_h) \cdot Z_f$,

en donde:

35 G es el caudal másico del gas de purga en la etapa de desgasificación respectiva,

P es el rendimiento de polímero en la etapa de desgasificación respectiva,

K_h es el coeficiente de absorción para el polvo de polímero que se va a desgasificar,

siendo el "componente hidrocarbonado crítico" el componente hidrocarbonado más pesado seleccionado de (i), (ii) y (iii) alimentados en la etapa (a),

40 M_w , $P_{sat}(T_1)$ y $P_{sat}(T_2)$ son, respectivamente, el peso molecular, la presión de vapor saturado de hidrocarburo por

encima del líquido a la temperatura T_1 , y la presión de vapor saturado de hidrocarburo por encima del líquido a la temperatura T_2 , siendo todos del componente hidrocarbonado crítico, y

P_{tot1} y P_{tot2} son, respectivamente, las presiones totales en las etapas de desgasificación primera y segunda,

- 5 y con la condición de que cuando el componente hidrocarbonado crítico tenga 6 o más átomos de carbono, pero también se alimenten a la reacción de la etapa (a) uno o más componentes seleccionados de (ii) y (iii) que tienen 4 o 5 átomos de carbono, entonces la segunda etapa de desgasificación se haga funcionar de modo que

I. el polvo de polímero desgasificado también tenga una concentración del componente hidrocarbonado más pesado seleccionado de los uno o más componentes seleccionados de (ii) y (iii) en la etapa (a) que tienen 4 o 5 átomos de carbono de menos de z_f partes por millón en peso, y

- 10 II. que el segundo gas de purga sea un gas inerte y/o la concentración del componente hidrocarbonado más pesado seleccionado del uno o más componentes seleccionados de (ii) y (iii) en la etapa (a) que tiene 4 o 5 átomos de carbono en el segundo gas de purga sea menor de que y_2 , donde

$$y_2 = 100 * (psat(T_2) / P_{tot2} / K_h) * z_f,$$

- 15 donde $psat(T_2)$ es la presión de vapor saturado de hidrocarburo por encima del líquido a la temperatura T_2 , del componente hidrocarbonado más pesado seleccionado de los uno o más componentes seleccionados de (ii) y (iii) en la etapa (a) que tienen 4 o 5 átomos de carbono.

7. Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que el polímero formado en la etapa (a) comprende hidrocarburos residuales en una cantidad de 0,2 a 25% en peso de dichos uno o más hidrocarburos que tienen de 3 a 10 átomos de carbono.

- 20 8. Un procedimiento según la reivindicación 6 o la reivindicación 7, en el que la relación G/P en la primera etapa de desgasificación está entre $1,25 * X$ y $2,5 * X$.

9. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que la relación G/P en la primera etapa de desgasificación está entre 1,1 y 10 veces la G/P en la segunda etapa de desgasificación.

- 25 10. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en el que la etapa (a) comprende una o más etapas de retirada de producto y tratamiento de productos intermedios antes de la etapa o etapas de desgasificación de la presente invención.

11. Un procedimiento según la reivindicación 10, en el que el polvo de polímero se retira de un reactor en el que se forma y se hace pasar a un depósito de expansión u otra etapa de despresurización, en el que la presión se reduce para retirar hidrocarburos gaseosos.

- 30 12. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, en el que el segundo gas de purga es gas inerte reciente, y lo más preferiblemente es nitrógeno.

13. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12, en el que la primera fase gaseosa procedente de la primera etapa de desgasificación se trata para retirar hidrocarburos que tienen más de 3 átomos de carbono y dejar una tercera fase gaseosa que comprende predominantemente gas inerte e hidrocarburos que tienen 3 o menos átomos de carbono mediante el uso de separación a una temperatura de -40°C a 0°C y una presión de 1 a 4 bares usando un ventilador de baja presión y separación por refrigeración.

- 35 14. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el monómero principal es etileno o propileno.

15. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el comonómero es una olefina que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente una olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono.

- 40 16. Un procedimiento según la reivindicación 13, en el que el polvo de polímero es un polietileno o un polipropileno preparado polimerizando etileno y/o propileno con uno o más comonómeros C_4 a C_{10} .

17. Un procedimiento según la reivindicación 13, en el que el polvo de polímero es un polietileno o un polipropileno preparado polimerizando etileno y/o propileno con uno o más comonómeros C_4 a C_{10} .

17. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el comonómero se selecciona de 1-hexeno y 1-octeno.