

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 827**

51 Int. Cl.:

C08F 2/01 (2006.01)

C08F 2/06 (2006.01)

C08F 6/02 (2006.01)

C08F 6/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.03.2014 PCT/CA2014/000160**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014 WO14138854**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2014 E 14764396 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 2970515**

54 Título: **Utilización mejorada de energía en una planta de polimerización en solución**

30 Prioridad:

15.03.2013 CA 2809718

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.10.2017

73 Titular/es:

NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S.A.
(100.0%)

Avenue de la Gare 14
1700 Fribourg, CH

72 Inventor/es:

PRICE, TERRI A.;
SIBTAIN, FAZLE y
CHELUGET, ERIC

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 638 827 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

Utilización mejorada de energía en una planta de polimerización en solución

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso mejorado de polimerización en solución en el que se reduce la energía consumida. Como la planta de polimerización en solución de la invención está produciendo polietileno, se realizan ahorros de energía en los siguientes usos; uso reducido de vapor a baja presión, uso reducido de vapor a alta presión y consumo reducido de energía. Más en concreto, a medida que una corriente de cabeza gaseosa de solvente del proceso (principalmente) es reciclada, se genera vapor a baja presión durante una etapa de condensación; como un resultado de ello, la planta de polimerización en solución se convierte en un exportador neto de vapor a baja presión o energía. Esta energía exportada puede ser utilizada en otras operaciones petroquímicas dentro de un complejo integrado.

15 **Antecedentes de la invención**

El proceso continuo de polimerización en solución es bien conocido. Y. V. Kissin, en la Enciclopedia de Tecnología Química de Kirk-Othmer, en un artículo titulado "Polyethylene, Linear Low Density", describe brevemente procesos comerciales de polimerización en solución (publicado en línea el 15 de abril de 2005). En el proceso en solución, el solvente, monómero/monómeros y catalizadores son continuamente alimentados a un reactor. El reactor puede funcionar durante un intervalo relativamente amplio de temperaturas y presiones; con el objetivo de producir una fase líquida única que contenga el polímero deseado. Aguas abajo del reactor, la fase líquida única es una fase separada para recuperar el solvente, etileno sin reaccionar y α -olefinas (si se presentan) a partir del polímero. En la etapa de separación de fase, un separador de vapor/líquido (de aquí en adelante V/L) que funciona a presión inferior, con respecto al/los reactor/reactores, genera: una corriente de cabeza gaseosa de solvente, monómeros, hidrógeno (si se presenta), impurezas ligeras finales y posiblemente algunos oligómeros de bajo peso molecular ("grasa"), y; una corriente de fondo de una solución rica en polímero. La corriente de cabeza gaseosa es tratada normalmente para separar los componentes, y varios procesos han sido sugeridos para realizar esta separación, por ejemplo, un proceso de destilación. Sin embargo, la destilación consume mucha energía y por tanto es muy costosa. De este modo, es deseable reciclar una parte principal de la corriente de cabeza gaseosa al/los reactor/reactores aguas arriba, de una manera ahorradora de energía.

En general, el proceso de polimerización en solución es un proceso que consume mucha energía. Por ejemplo, con respecto a reactores de polimerización de fase, el/los reactor/reactores de polimerización en solución funcionan más calientes y a presiones superiores, consumiendo más energía, es decir, usos tales como vapor y energía. Existe una necesidad de mejorar la eficiencia de energía del proceso continuo de polimerización en solución. Esta invención describe realizaciones de un proceso continuo de polimerización en solución que consume menos energía, con respecto a un caso base de una planta de polimerización en solución. Debido a que se consume menos energía, los costes de fabricación variable son reducidos y se aumentan los beneficios ambientales, por ejemplo, emisiones reducidas de gas de invernadero.

40 **Descripción de la invención**

45 La presente invención proporciona un proceso mejorado de polimerización en solución continuo en el que se reduce el consumo de energía, comprendiendo las siguientes etapas;

- 50 i) inyectar etileno, uno o más solventes hidrocarburos alifáticos, un catalizador, opcionalmente una o más α -olefinas y opcionalmente hidrógeno en al menos un reactor aguas arriba que funciona a una temperatura y presión para producir un polímero de etileno en una solución en fase líquida única;
- ii) inyectar un desactivador de catalizador, aguas abajo de dichos reactores aguas arriba, en la solución en fase líquida única que contiene etileno, solventes, catalizador, polímero de etileno, α -olefinas opcionales e hidrógeno opcional, para formar una solución de reactor desactivada;
- 55 iii) pasar la solución de reactor desactivada a través de un intercambiador de calor para incrementar la temperatura, después reducir la presión, después producir una corriente de fondo de solventes ricos en polímero de etileno, catalizador desactivado y α -olefinas opcionales y una corriente de cabeza gaseosa de etileno, solventes, oligómeros, α -olefinas opcionales e hidrógeno opcional en un separador V/L;
- iv) pasar no más de un 40 % de la corriente de cabeza gaseosa a una columna de destilación;
- v) pasar el resto de la corriente de cabeza gaseosa a través de una columna de eliminación de haluro, después condensar la corriente de cabeza gaseosa reduciendo la temperatura, para formar una corriente de cabeza condensada;
- 60 vi) pasar la corriente de cabeza condensada a través de un medio para la eliminación de oligómeros, produciendo una corriente de reciclaje fría;
- vii) pasar la corriente de reciclaje fría a través de un separador de componentes ligeros para eliminar los componentes volátiles para producir una corriente de reciclaje purgada;
- 65 viii) pasar la corriente de reciclaje purgada a través de al menos dos recipientes de purificación, produciendo una

corriente de reciclaje purificada;

ix) recoger la corriente de reciclaje purificada en un tambor de reciclaje, pasar la corriente de reciclaje purificada a través de una bomba e inyectar una corriente de reciclaje a alta presión en dichos reactores aguas arriba.

5 La presente invención proporciona, además, un proceso en el que el calor recuperado durante la etapa de condensación v) se usa para generar vapor a baja presión.

10 La presente invención proporciona, además, un proceso en el que el vapor a baja presión generado es exportado a partir del proceso continuo de polimerización en solución y usado en operaciones petroquímicas dentro de un complejo integrado.

La presente invención proporciona, además, un proceso en el que los reactores aguas arriba funcionan a una temperatura de entre 100 °C y 300 °C.

15 La presente invención proporciona, además, un proceso en el que los reactores aguas arriba funcionan a presiones de entre 3 MPa y 45 MPa.

20 La presente invención proporciona, además, un proceso en el que el solvente usado en el proceso continuo de polimerización en solución es uno o más de alcanos C₅₋₁₂.

La presente invención proporciona, además, un proceso en el que un comonomero opcional se selecciona del grupo que consiste en 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno.

25 La presente invención proporciona, además, un proceso en el que el catalizador usado para polimerizar el etileno y el comonomero opcional es un catalizador heterogéneo.

La presente invención proporciona, además, un proceso en el que el catalizador usado para polimerizar el etileno y el comonomero opcional es un catalizador homogéneo.

30 La presente invención proporciona, además, un proceso en el que son usados reactores de solución individuales o múltiples y los catalizadores usados en cada reactor pueden ser los mismos o diferentes; ejemplos no limitativos de catalizadores adecuados incluyen catalizadores heterogéneos y homogéneos.

Definición de términos

35 A menos que se indique lo contrario, todos los números que se refieren a condiciones de procesos (temperatura, presión, etc.), cantidades de ingredientes, etc., usados en la descripción y reivindicaciones se entenderán como modificados en todos los casos por el término "aproximado". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente descripción y reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las materias primas usadas o el producto deseado que la presente invención desea producir. Al menos, y sin intención de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al ámbito de aplicación de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe al menos interpretarse en vista del número y dígitos significativos presentados y aplicar técnicas de redondeo normales.

45 Se debe entender que se pretende que cualquier intervalo numérico mencionado en el presente documento incluya todos los subintervalos incluidos en este. Por ejemplo, se pretende que un intervalo de "1 a 10" incluya todos los subintervalos que estén entre y que incluyan el valor mínimo mencionado de 1 y el valor máximo mencionado de 10; es decir, que tengan un valor mínimo igual a o mayor de 1 y un valor máximo igual a o menor de 10. Debido a que los intervalos numéricos descritos son continuos, incluyen cada valor entre los valores mínimos y máximos. A menos que se indique expresamente de otro modo, los diferentes intervalos numéricos definidos en esta solicitud son aproximaciones.

50 Con el fin de conseguir un entendimiento más completo de la invención, los siguientes términos son definidos y deben ser usados con las figuras que se acompañan, la descripción detallada de las diferentes realizaciones y las reivindicaciones.

55 Tal como se usa en el presente documento, el término "monómero" se refiere a una molécula pequeña que puede reaccionar químicamente y unirse químicamente con él mismo o con otros monómeros para formar un polímero. Ejemplos no limitativos de monómeros incluyen etileno (eteno), propileno (propeno) y α -olefinas C₄ a C₁₂.

60 Tal como se usa en el presente documento, el término "polímero" se refiere a una macromolécula compuesta de uno o más monómeros conectados entre sí por enlaces químicos covalentes. El término polímero ha de abarcar, sin limitación, homopolímeros (que contienen un tipo de monómero), copolímeros (que contienen dos tipos de monómeros) terpolímeros (que contienen tres tipos de monómeros) y quatropolímeros (que contienen cuatro tipos de monómeros), etc.

65 Tal como se usa en el presente documento, el término "polímero de etileno", se refiere a polímeros producidos a partir

del monómero de etileno y opcionalmente uno o más monómeros adicionales. El término polímero de etileno ha de abarcar, homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno, terpolímeros de etileno y cuatropolímeros de etileno, etc.; producidos usando un proceso continuo de polimerización en solución usando cualquier catalizador. Otros términos comúnmente usados para describir polímeros de etileno incluyen, aunque no se limitan a, polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés), polietileno de densidad media (MDPE, por sus siglas en inglés), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, por sus siglas en inglés), polietileno de muy baja densidad (ULDPE, por sus siglas en inglés), polietileno de ultra baja densidad (ULDPE), plastómero y elastómeros.

El término "polímero de etileno heterogéneamente ramificado" o "polímero de etileno heterogéneo" se refiere a una subserie del grupo de polímero de etileno que son producidos usando un catalizador Ziegler-Natta o catalizador de cromo.

El término "polímero de etileno homogéneamente ramificado" o "polímero de etileno homogéneo" se refiere a una subserie del grupo de polímero de etileno que son producidos usando un catalizador de sitio único o catalizador de metaloceno. Es bien conocido por aquellos expertos en la técnica, que el grupo de polímero de etileno homogéneo frecuentemente está además subdividido en "polímero lineal de etileno homogéneo" y; sustancialmente polímero lineal de etileno homogéneo". Estos dos subgrupos difieren en la cantidad de ramificación de cadena larga. Más en concreto, los polímeros lineales de etileno homogéneos tienen una cantidad indetectable de ramificación de cadena larga; mientras sustancialmente, los polímeros lineales de etileno tienen una pequeña cantidad de ramificación de cadena larga, normalmente desde 0,01 ramas de cadena larga/1.000 carbonos hasta 3 ramas de cadena larga/1.000. Una rama de cadena larga se define como una rama que tiene una longitud de cadena que es macromolecular en naturaleza, es decir, la longitud de la rama de cadena larga puede ser similar a la longitud del esqueleto de polímero al cual está unida. En esta invención, el término polímero de etileno homogéneo incluye tanto polímeros lineales de etileno homogéneos como sustancialmente polímeros lineales de etileno homogéneos.

Tal como se usa en el presente documento, el término "oligómeros" se refiere a un polímero de etileno de bajo peso molecular, por ejemplo, un polímero de etileno con un peso molecular promedio ponderado (M_w) de aproximadamente 2.000 hasta 3.000 daltons. Otros términos comúnmente usados para oligómeros incluyen "cera" o "grasa" En un proceso de polimerización en solución, la presencia de oligómeros en el solvente de proceso puede ser problemática, por ejemplo, los oligómeros pueden depositarse en y ensuciar superficies de transferencia de calor.

Tal como se usa en el presente documento, el término "impurezas ligeras finales" se refiere a compuestos químicos con puntos de ebullición relativamente bajos que pueden estar presentes en los diferentes recipientes y corrientes de proceso dentro de una planta de polimerización de solución continua; ejemplos no limitativos incluyen, metano, etano, propano, butano, nitrógeno, CO_2 , cloroetano, HCl, etc.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama esquemático de un proceso continuo de polimerización en solución de caso base no inventivo donde una corriente de cabeza gaseosa 31, que contiene solvente, etileno, oligómeros, α -olefinas opcionales, hidrógeno opcional e impurezas ligeras finales, fluyen a un tren de destilación.

La figura 2 es un diagrama esquemático de una realización de un proceso continuo de polimerización en solución inventivo donde una parte de la corriente de cabeza gaseosa 31 es reciclada en al menos un reactor de polimerización aguas arriba.

La figura 3 es un diagrama esquemático de una realización de un proceso continuo de polimerización en solución inventivo donde una parte de la corriente de cabeza gaseosa 31 es reciclada en al menos un reactor aguas arriba y se genera vapor a baja presión 78.

El mejor modo de llevar a cabo la invención

Dos realizaciones de la presente invención serán descritas en combinación con las figuras 2 y 3. El proceso continuo de polimerización en solución de caso base o comparativo, se muestra en la figura 1.

En la figura 1, solvente 11, etileno 12 y olefina opcional 13 son combinados para producir alimentación de reactor RF1, la cual es inyectada en un reactor 21. Varios solventes son adecuados para procesos de polimerización en solución. Ejemplos no limitativos incluyen alcanos C_5 a C_{12} lineales o ramificados. Ejemplos no limitativos de α -olefinas incluyen 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno. Un catalizador es inyectado en el reactor 21 a través de la línea 14. El catalizador usado no es especialmente importante para el éxito de esta invención, ejemplos no limitativos de catalizadores adecuados se describen después. Opcionalmente, puede ser inyectado hidrógeno 15 en el reactor 21; en general, se añade hidrógeno para terminar la propagación de cadenas poliméricas, es decir, como un agente para controlar el peso molecular del polímero de etileno producido.

El proceso continuo de polimerización en solución en la figura 1 muestra dos reactores, el reactor 21 y el reactor 22. La forma, diseño o el número de reactores no es particularmente importante para el éxito de esta invención. Por ejemplo, recipientes no agitados o esféricos agitados, cilíndricos o de tipo tanque, podrían ser utilizados, así como también reactores de bucle de recirculación o reactores tubulares. Como se muestra en la figura 1, alimentaciones nuevas

también son inyectadas en el reactor 22. El solvente 16, etileno 17 y α -olefina opcional 18 son combinados para producir alimentación de reactor RF2 la cual es inyectada en el reactor 22. El catalizador es inyectado en el reactor 22 a través de una línea 19. Opcionalmente, puede ser inyectado hidrógeno 20 en el reactor 22.

5 Dependiendo del catalizador empleado y el polímero de etileno producido, la temperatura de funcionamiento del reactor 21 y 22 puede variar dentro de un amplio intervalo. Por ejemplo, el límite superior en la temperatura del reactor puede ser de 300 °C, en algunos casos de 280 °C, y en otros casos de 260 °C; y el límite inferior en la temperatura del reactor puede ser de 80 °C, en algunos casos de 100 °C, y en otros casos de 125 °C. Normalmente, el reactor 22 (el segundo reactor) funciona a una temperatura ligeramente superior a la del reactor 21; por ejemplo, el reactor 22 está normalmente entre 5 °C y 25 °C más caliente que el reactor 21. El tiempo de residencia del reactor es normalmente menor de 15 minutos y en algunos casos menor de 10 minutos. La presión de funcionamiento del reactor 21 y 22 puede variar dentro de un amplio intervalo. Por ejemplo, el límite superior en la presión del reactor puede ser 45 MPa, en algunos casos 30 MPa y en otros casos 20 MPa; y el límite inferior en la presión del reactor puede ser 3 MPa, en algunos casos 5 MPa y en otros casos 7 MPa.

15 Los reactores de polimerización en solución continua 21 y 22, mostrados en la figura 1, producen la corriente 23 que contiene un polímero de etileno en una solución en fase líquida única (o dos fases líquidas). La corriente 23 también puede contener etileno sin reaccionar, catalizador activo, catalizador desactivado, α -olefina sin reaccionar opcional, hidrógeno sin reaccionar opcional e impurezas ligeras finales si se presentan. El tanque 24 contiene un desactivador de catalizador disuelto o en suspensión, en un solvente; ejemplos no limitativos de solventes adecuados incluyen alcanos C₅ a C₁₂ lineales o ramificados. El desactivador de catalizador detiene sustancialmente la reacción de polimerización, cambiando el catalizador activo a una forma inactiva. Desactivadores adecuados son bien conocidos en la técnica, ejemplos no limitativos incluyen: aminas (por ejemplo, el documento de patente US 4.803.259 de Zboril et al.); sales de metales alcalis o alcalino térreos de ácido carboxílico (por ejemplo, el documento de patente US 4.105.609 de Machan et al.); agua (por ejemplo, el documento de patente US 4.731.438 de Bernier et al.); hidrotalcitas, alcoholes y ácidos carboxílicos (por ejemplo, el documento de patente US 4.379.882 de Miyata); o una combinación de los mismos (documento de patente US 6.180.730 de Sibtain). En general, el desactivador de catalizador se añade en la cantidad mínima requerida para desactivar sustancialmente el catalizador y apagar la reacción de polimerización. Una cantidad mínima de desactivador de catalizador minimiza el coste y minimiza la cantidad de desactivador de catalizador sin reaccionar presente en las corrientes de proceso.

20 La inyección del desactivador de catalizador en el proceso produce una solución de reactor desactivada, la corriente 25. La corriente 25 pasa a través de un dispositivo para bajar la presión 26, un intercambiador de calor 27, un dispositivo para bajar la presión 28 y entra en un separador V/L 29; V/L indica "vapor/líquido". Antes de entrar en el separador V/L, la solución de reactor desactivada puede tener una temperatura máxima de 300 °C, en algunos casos 290 °C y en otros casos 280 °C; mientras que la temperatura mínima de la solución de reactor desactivada antes de entrar en el separador V/L podría ser de 150 °C, en algunos casos 200 °C y en otros casos 220 °C. Antes de entrar en el separador V/L, la solución de reactor desactivada puede tener una presión máxima de 40 MPa, en algunos casos 25 MPa, y en otros casos 15 MPa; mientras que la presión mínima podría ser de 1,5 MPa, en algunos casos 5 MPa y en otros casos 6 MPa.

25 En el separador V/L se forman dos corrientes: una corriente de fondo 30, comprendida por un solvente rico en polímero de etileno, catalizador desactivado y α -olefina opcional, y; una corriente de cabeza gaseosa 31 comprendida por etileno, solvente, oligómeros, α -olefinas opcionales, hidrógeno opcional e impurezas ligeras finales si se presentan. El separador V/L puede funcionar dentro de un intervalo relativamente amplio de temperaturas y presiones. Por ejemplo, la temperatura de funcionamiento máxima del separador V/L puede ser de 300 °C, en algunos casos 285 °C y en otros casos 270 °C; mientras que la temperatura de funcionamiento mínima del separador V/L puede ser de 100 °C, en algunos casos 140 °C y en otros casos 170 °C. La presión de funcionamiento máxima del separador V/L puede ser de 20 MPa, en algunos casos 10 MPa y en otros casos 5 MPa; mientras que la presión de funcionamiento mínima del separador V/L puede ser de 1 MPa, en algunos casos 2 MPa y en otros casos 3 MPa. En la figura 1, 100% de la corriente de cabeza gaseosa 31 se envía a un tren de destilación a través de la línea FL1, mientras que el solvente rico en polímero de etileno 30 se envía a recuperación de polímero.

30 Una realización de esta invención se muestra en la figura 2. En la figura 2 no más de un 40 % de la corriente de cabeza gaseosa 31 es enviada a destilación a través de la corriente FL1.

35 En la figura 2, solvente 11, etileno 12 y α -olefina opcional 33 son combinados para producir alimentación de reactor RF1, la cual es inyectada en el reactor 21. El catalizador es inyectado en el reactor 21 a través de la línea 14. Opcionalmente, puede ser inyectado hidrógeno 15 en el reactor 21.

40 El proceso continuo de polimerización en solución en la figura 2 muestra un ejemplo no limitativo de dos reactores, el reactor 21 y el reactor 22. La forma, el diseño o el número de reactores no es particularmente importante para el éxito de esta invención. Por ejemplo, podrían utilizarse recipientes no agitados o esféricos agitados, cilíndricos o de tipo tanque, así como también reactores de bucle de recirculación o reactores tubulares. En otra realización, después del segundo reactor mostrado en la figura 2, podrían añadirse el reactor 22 y uno o más reactores tubulares, tal como se describe en el documento de patente US 8.101.693 publicada el 24 de junio de 2012 de Van Asseldonk et al., cedida a

NOVA Chemicals (International) S.A.

5 Tal como se muestra en la figura 2, también se inyectan alimentaciones nuevas en el reactor 22. Solvente 16, etileno 17 y α -olefina opcional 18 son combinados para producir la alimentación de reactor RF2, la cual es inyectada en el reactor 22. El catalizador es inyectado en el reactor 22 a través de la línea 19. Opcionalmente, puede ser inyectado hidrógeno 20 en el reactor 22.

10 Los reactores de polimerización en solución continua 21 y 22, mostrados en la figura 2, pueden funcionar dentro de un amplio intervalo de temperaturas y presiones. Por ejemplo, el límite superior de la temperatura del reactor puede ser de 300 °C, en algunos casos 280 °C y en otros casos 260 °C; y el límite inferior de la temperatura del reactor puede ser de 80 °C, en algunos casos 100 °C y en otros casos 125 °C. Normalmente, el reactor 22 (el segundo reactor) funciona a una temperatura ligeramente superior a la del reactor 21; por ejemplo, el reactor 22 está normalmente entre 5 °C y 25 °C más caliente que el reactor 21. El tiempo de residencia del reactor es normalmente menor de 15 minutos y en algunos casos menor de 10 minutos. La presión de funcionamiento del reactor 21 y 22 puede variar dentro de un amplio intervalo. Por ejemplo, el límite superior en la presión del reactor puede ser 45 MPa, en algunos casos 30 MPa y en otros casos 20 MPa; y el límite inferior en la presión del reactor puede ser 3 MPa, en algunos casos 5 MPa y en otros casos 7 MPa.

20 Los reactores de polimerización en solución continua 21 y 22, mostrados en la figura 2, producen corriente 23 que contiene un polímero de etileno en una solución en fase líquida única (o dos fases líquidas). La corriente 23 también puede contener etileno sin reaccionar, catalizador activo, catalizador desactivado, α -olefina sin reaccionar opcional, hidrógeno sin reaccionar opcional e impurezas ligeras finales si se presentan. El tanque 24 contiene un desactivador de catalizador disuelto, o en suspensión, en un solvente; ejemplos no limitativos de solventes adecuados incluyen los alcanos C_5 a C_{12} lineales o ramificados. Los desactivadores de catalizadores son bien conocidos en la técnica, ejemplos no limitativos incluyen: aminas; sales de metales alcalis o alcalino térreos de ácido carboxílicos; agua; hidrotalcitas; alcoholes y; ácidos carboxílicos. En general, los desactivadores de catalizador se añaden en la cantidad mínima requerida para desactivar sustancialmente el catalizador y apagar la reacción de polimerización. Una cantidad mínima de desactivador de catalizador minimiza el coste y minimiza la cantidad de desactivador de catalizador sin reaccionar presente en las corrientes del proceso.

30 La inyección del desactivador de catalizador en el proceso produce una solución de reactor desactivada, la corriente 25. La corriente 25 pasa a través de un dispositivo para bajar la presión 26, un intercambiador de calor 27, un dispositivo para bajar la presión 28 y entra en un separador V/L 29. Antes de entrar en el separador V/L, la solución de reactor desactivada puede tener una temperatura máxima de 300 °C, en algunos casos 290 °C y en otros casos 280 °C; mientras que la temperatura mínima de la solución de reactor desactivada antes de entrar en el separador V/L podría ser de 150 °C, en algunos casos 200 °C y en otros casos 220 °C. Antes de entrar en el separador V/L, la solución de reactor desactivada puede tener una presión máxima de 40 MPa, en algunos casos 25 MPa y en otros casos 15 MPa; mientras que la presión mínima podría ser de 1,5 MPa, en algunos casos 5 MPa y en otros casos 6 MPa.

40 En el separador V/L se forman dos corrientes: una corriente de fondo 30, comprendida por un solvente rico en polímero de etileno, catalizador desactivado y α -olefina opcional, y; una corriente de cabeza gaseosa 31 comprendida por etileno, solvente, oligómeros, α -olefinas opcionales, hidrógeno opcional e impurezas ligeras finales si se presentan. El separador V/L puede funcionar dentro de un intervalo relativamente amplio de temperaturas y presiones. Por ejemplo, la temperatura de funcionamiento máxima del separador V/L puede ser de 300 °C, en algunos casos 285 °C y en otros casos 270 °C; mientras que la temperatura de funcionamiento mínima del separador V/L puede ser de 100 °C, en algunos casos 140 °C y en otros casos 170 °C. La presión de funcionamiento máxima del separador V/L puede ser de 20 MPa, en algunos casos 10 MPa y en otros casos 5 MPa; mientras que la presión de funcionamiento mínima del separador V/L puede ser de 1 MPa, en algunos casos 2 MPa y en otros casos 3 MPa.

50 Como se muestra en la figura 2, la corriente de cabeza gaseosa 31 se divide en dos corrientes, FL1 y FL2, usando controladores de flujo 32 y 33, respectivamente. No más del 40 % de la corriente de cabeza gaseosa 31 es enviada mediante la corriente FL1 a un tren de destilación. El resto de la corriente de cabeza gaseosa, la corriente FL2, fluye a través de una columna de eliminación de haluro 34 para eliminar compuestos tales como cloruros orgánicos y HCl. Ejemplos no limitativos de adsorbentes para eliminar tales haluros incluyen: adsorbente AZ-300, adsorbente PCL-100 o adsorbente CLR-300; todos estos adsorbentes están disponibles en UOP LLD, A Honeywell Company, 25 East Algonquin Road, Des Plaines, IL. AZ-300 es una combinación homogénea de adsorbentes de tamiz molecular zeolítico y alúmina activada modificada. PCL-100 y CLR-300 son adsorbentes de alúmina activada. La columna de eliminación de haluro que contiene AZ300, PCL-100 o CLR-300 puede ser o no regenerable. Expertos en la técnica se darán cuenta de que la cantidad de haluro en la corriente de cabeza gaseosa depende del sistema de catalizador usado (sistemas de catalizador adecuados se comentan más adelante). Por ejemplo: en una realización en la que se usa un sistema de catalizador de sitio único, la columna de eliminación de haluro 34 puede ser opcional, es decir, no requerida; en otra realización en la que se usa un sistema de catalizador Ziegler-Natta, pueden ser requeridas dos columnas de eliminación de haluro. En el último caso (catalizador Ziegler-Natta), una realización podrían ser columnas paralelas de eliminación de haluro 34a y 34b (no mostradas en la figura 2); por ejemplo, la columna de eliminación de haluro 34a podría estar en línea (que convierte la corriente FL2 en la corriente 35), mientras la columna de eliminación de haluro 34b está fuera de línea para la regeneración o para el reemplazo del medio de adsorción consumido si es regenerable.

Otra realización de eliminación de haluro podría ser una columna de eliminación de haluro única 34 con una línea de desvío (no mostrada en la figura 2). Más en concreto: en modo de desvío, la corriente FL2 es canalizada nuevamente a través de la línea de desvío y fluye directamente en la corriente 35, esto permite que la columna de eliminación de haluro 34 sea tomada fuera de línea para la regeneración o reemplazo del medio de adsorción consumido si no es regenerable; en modo de operación normal, la corriente FL2 fluye a través de la columna de eliminación de haluro 34, como se muestra en la figura 2.

La corriente libre de haluro 35, pasa a través del condensador de reciclaje 36 produciendo una corriente de cabeza condensada 37. Dependiendo de las circunstancias de funcionamiento de la planta de polimerización en solución, la corriente de cabeza condensada puede ser parcialmente condensada (es decir, la corriente 37 puede contener una mezcla de líquido condensado y gas no condensado). La corriente de cabeza condensada 37 puede tener una temperatura máxima de 180 °C, en algunos casos 170 °C y en otros casos 160 °C; mientras que la temperatura mínima de la corriente de cabeza condensada puede ser de 145 °C, en algunos casos 150 °C y en otros casos 155 °C. La presión máxima de la corriente de cabeza condensada puede ser de 5 MPa, en algunos casos 4 MPa y en otros casos 3 MPa; mientras la presión mínima de la corriente de cabeza condensada puede ser de 0,5 MPa, en algunos casos 1 MPa y en otros casos 1,2 MPa.

La corriente de cabeza condensada 37 pasa después a través de un medio para la eliminación de oligómeros 38 produciendo una corriente de reciclaje fría 41. Dependiendo de las circunstancias de funcionamiento, la corriente de reciclaje fría puede tener una temperatura máxima de 60 °C, en algunos casos 50 °C y en otros casos 30 °C; mientras que la temperatura mínima de la corriente de reciclaje fría puede ser de -25 °C, en algunos casos -10 °C, y en otros casos 0 °C. La presión máxima de la corriente de reciclaje fría puede ser de 5 MPa, en algunos casos 4 MPa y en otros casos 3 MPa; mientras que la presión mínima de la corriente de reciclaje fría puede ser de 0,5 MPa, en algunos casos 1 MPa y en otros casos 1,2 MPa.

Un ejemplo no limitativo de un medio para la eliminación de oligómeros consiste en dos intercambiadores de calor paralelos, como se muestra en la figura 2. La configuración paralela permite tomar uno de los intercambiadores de calor fuera de línea y lavarlo a chorro con solvente caliente de proceso para eliminar oligómeros que se han depositado sobre las superficies de transferencia de calor. Por ejemplo, mientras el intercambiador de calor 38a está en línea (convierte corriente 37 en corriente 41), el intercambiador de calor 38b puede ser tomado fuera de línea y lavado a chorro con solvente caliente de proceso (corriente 39). El lavado a chorro caliente disuelve los oligómeros atrapados en el intercambiador de calor 38b y los oligómeros salen de los medios para la eliminación del oligómero 38 a través de la corriente 40. La temperatura del solvente para el lavado a chorro caliente puede variar dentro de un amplio intervalo; por ejemplo, la temperatura máxima del solvente podría ser de 300 °C, en algunos casos 270 °C y en otros casos 240 °C; mientras que la temperatura mínima del solvente podría ser de 60 °C, en algunos casos 90 °C y en otros casos 120 °C. Los oligómeros se depositan (y ensucian) sobre las superficies de los intercambiadores de calor a medida que la corriente de proceso 37 es enfriada. Sinónimos para el término "oligómero" incluyen "cera" o "grasa", tales materiales son polímeros de etileno de peso molecular muy bajo que destellean con el solvente del proceso en el separador V/L y son llevados en la corriente de cabeza gaseosa 31.

Realizaciones alternativas de un medio de eliminación de oligómeros incluyen más de dos intercambiadores de calor paralelos; en donde cada intercambiador de calor está adaptado de manera que puede funcionar en uno de dos modos: 1) en línea (convierte corriente 37 en corriente 41), o 2) fuera de línea para lavado a chorro. Una realización alternativa de un medio para eliminar oligómero consiste en al menos dos intercambiadores de calor paralelos de superficie raspada. La configuración paralela permite que uno de los intercambiadores de calor de superficie raspada ser tomado fuera de línea, raspado rotacionalmente y lavado a chorro con solvente de proceso para eliminar oligómeros del proceso de polimerización en solución. Una realización alternativa de un medio de eliminación de oligómeros incluye una torre de separación; en donde los oligómeros o una corriente rica en oligómero son eliminados en el fondo de la torre (componentes pesados), y la corriente de reciclaje fría 41 sale por la parte superior de la torre (componentes ligeros). Una realización alternativa de un medio de eliminación de oligómeros incluye un tanque de separación. El tanque de separación, o recipiente similar a un tambor, reúne los oligómeros más pesados, menos volátiles o menos solubles en el fondo del tanque de separación. Una corriente rica en oligómero podría ser extraída del tanque de separación de manera continua, o el tanque de separación podría ser purgado en una forma similar a lotes, según sea necesario, para eliminar los oligómeros.

La corriente de reciclaje fría pasa a través del separador de componentes ligeros 42, en donde las impurezas ligeras finales con bajos puntos de ebullición son eliminadas del proceso mediante la corriente 43 y se forma una corriente de reciclaje purgada 44. Ejemplos no limitativos de impurezas ligeras finales incluyen hidrógeno, nitrógeno, CO, CO₂, metano y etano.

La corriente de reciclaje purgada fluye a través del controlador de nivel 45 y entra en una etapa de purificación; en donde agua, CO, CO₂ e impurezas oxigenadas (por ejemplo, ácido graso, cetona y aldehído) son eliminados. Tales impurezas son potenciales venenos de catalizadores. Como se muestra en la figura 2, un ejemplo no limitativo de la etapa de purificación incluye al menos dos recipientes de purificación 46a y 46b. La configuración paralela permite que uno de los recipientes de purificación permanezca en línea (convierte corriente 44 en corriente 47) mientras que otro recipiente de purificación es tomado fuera de línea para ser regenerado; si no es regenerable, el medio de absorción

puede ser reemplazado. Materiales adsorbentes y métodos para eliminar tales impurezas de corrientes de hidrocarburos son bien conocidos por los expertos en la técnica. Ejemplos no limitativos de adsorbentes adecuados incluyen: AZ-300 disponible en UOP LLD, A Honeywell Company, 25 East Algonquin Road, Des Plaines, IL, USA; Selexsorb CD disponible en Almantis AC Inc., 109 Highway 131, Vidalia, LA, USA; o Selexsorb CDX. AZ-300, un adsorbente regenerable, es una combinación homogénea de un adsorbente de alúmina activado modificado y un adsorbente de tamiz molecular zeolítico. Selexsorb CD y CDX, ambos adsorbentes regenerables, son alúmina activada. Un ejemplo no limitativo alternativo, para purificar corriente 44 es al menos dos trenes de purificación (el término "tren" indica recipientes de purificación múltiples conectados en serie); en donde cada tren comprende al menos tres recipientes de purificación que contienen los siguientes adsorbentes: un tamiz molecular adsorbente de agua; una alúmina activada adsorbente de CO₂ (por ejemplo, CG-731, disponible en UOP LLD) , y; un material adsorbente oxigenado (por ejemplo, AZ-300, o Selexsorb CD o Selexsorb CDX). Al menos dos trenes de destilación paralelos permiten a un tren de purificación permanecer en línea (convierte corriente 44 en corriente 47) mientras el otro tren de purificación es regenerado, o uno o más de los materiales adsorbentes son reemplazados en el tren fuera de línea. Siempre que las impurezas desactivantes de catalizador sean eliminadas en la etapa de purificación; el número de recipientes de purificación y adsorbentes usados no son particularmente importantes para el éxito de esta invención.

Tal como se muestra en la figura 2, después de pasar a través de la etapa de purificación (recipientes 46a y 46b) se forma una corriente de reciclaje purificada 47. Opcionalmente, la corriente de reciclaje purificada fluye a través de un dispositivo analítico 48 donde se determina la composición química de la corriente 47. La corriente de reciclaje purificada se recoge en el tambor de reciclaje 49. Dependiendo de las circunstancias de funcionamiento, el tambor de reciclaje puede tener una temperatura máxima de 60 °C, en algunos casos 50 °C y en otros casos 30 °C; mientras que la temperatura mínima del tambor de reciclaje puede ser de -25 °C, en algunos casos -10 °C y en otros casos 0 °C. La presión máxima del tambor de reciclaje puede ser de 3 MPa, en algunos casos 2 MPa y en otros casos 1 MPa; mientras que la presión mínima del tambor de reciclaje puede ser de 0,1 MPa, en algunos casos 0,2 MPa y en otros casos 0,3 MPa.

Tal como se muestra en la figura 2, la corriente de reciclaje purificada en el tambor de reciclaje 49 se pasa a través de una bomba 50, formando una corriente de reciclaje a alta presión 51. La corriente de reciclaje a alta presión puede tener una temperatura máxima de 120 °C, en algunos casos 80 °C y en otros casos 60 °C; mientras que la temperatura mínima de la corriente de reciclaje a alta presión puede ser de -20 °C, en algunos casos -10 °C y en otros casos 0 °C. La presión máxima de la corriente de reciclaje a alta presión puede ser de 45 MPa, en algunos casos 35 MPa y en otros casos 25 MPa; mientras que la presión mínima de la corriente de reciclaje a alta presión puede ser de 3 MPa, en algunos casos 4 MPa y en otros casos 6 MPa.

Uno o más controladores de flujo se usan para distribuir la corriente de reciclaje a alta presión a uno o más reactores aguas arriba. La figura 2 ilustra un ejemplo no limitativo que muestra dos reactores aguas arriba, el reactor 21 y el reactor 22. En la figura 2, entre 0 % y el 100% de la corriente de reciclaje a alta presión 51 pasa a través de un controlador de flujo 52, formando corriente de reciclaje RC1 la cual se combina con la corriente de alimentación de reactor RF1 e inyecta en el primer reactor aguas arriba 21; la corriente a alta presión restante 51 pasa a través de un controlador de flujo 53, formando la corriente de reciclaje RC2 la cual se combina con la corriente de alimentación de reactor RF2 e inyecta en el segundo reactor aguas arriba 22. Opcionalmente, el flujo de las corrientes de reciclaje RC1 y RC2 puede ser controlado, según se desee, directamente en el reactor 21 y 22, 5 respectivamente.

Otra realización de esta invención se muestra en la figura 3. En la figura 3 se genera vapor a baja presión 78 a medida que la corriente de cabeza gaseosa es condensada en el condensador 36. Con fines de claridad, muchos de los recipientes y corrientes mostrados en la figura 3 son equivalentes a los recipientes y corrientes respectivos mostrados en la figura 2; la equivalencia se indica mediante el uso de una etiqueta de recipiente o etiqueta de corriente compatible. Además, los intervalos de funcionamiento, por ejemplo, temperatura y presión, para los recipientes y corrientes mostrados en la figura 3 son equivalentes a los intervalos mencionados en la descripción de la figura 2 (más arriba).

Con referencia a la figura 3, la corriente libre de haluro 35, pasa a través del condensador de reciclaje 36 produciendo una corriente de cabeza condensada 37. Dependiendo de las circunstancias de funcionamiento de la planta, la corriente de cabeza condensada puede ser parcialmente condensada (es decir, la corriente 37 puede contener una mezcla de líquido condensado y gas no condensado). La corriente de cabeza condensada 37 puede tener una temperatura máxima de 180 °C, en algunos casos 170 °C y en otros casos 160 °C; mientras que la temperatura mínima de la corriente de cabeza condensada puede ser de 145 °C, en algunos casos 150 °C y en otros casos 155 °C. La presión máxima de la corriente de cabeza condensada puede ser de 5 MPa, en algunos casos 4 MPa y en otros casos 3 MPa; mientras que la presión mínima de la corriente de cabeza condensada puede ser de 0,5 MPa, en algunos casos 1 MPa y en otros casos 1,2 MPa.

En la figura 3, a medida que el vapor 35 se va condensando, el condensado a baja presión 77 se convierte a vapor a baja presión 78. En esta realización, el proceso de polimerización en solución genera más vapor a baja presión y por tanto puede consumirse; de este modo la planta de polimerización en solución se convierte en un exportador neto de energía.

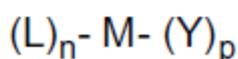
Los catalizadores adecuados para su uso en la presente invención no están particularmente limitados. La invención puede ser usada con cualquier catalizador de sitio único (SSC, por sus siglas en inglés) catalizador Ziegler-Natta,

catalizador de cromo o cualquier otro catalizador organometálico capaz de polimerizar olefinas en un proceso de solución. En general, los componentes catalizadores pueden ser premezclados en el solvente de proceso o alimentados como corrientes separadas a cada reactor. En algunos casos, los componentes catalizadores premezclados pueden ser deseables para proporcionar un tiempo de reacción para los componentes catalizadores antes de entrar en la reacción.

5 Tal técnica de "mezcla en línea" se describe en varios documentos de patente a nombre de DuPont Canadá Inc. (por ejemplo, documento de patente US 5. 589.555, publicada el 31 de diciembre de 1996).

El término "catalizador Ziegler-Natta" es bien conocido por aquellos expertos en la técnica y es usado en el presente documento expresando su significado convencional. Los catalizadores Ziegler-Natta son adecuados para la inyección a través de las líneas 14 y 19 en las figuras 1, 2 y 3. Los sistemas catalizadores Ziegler-Natta comprenden: al menos un compuesto de metal de transición en donde el metal de transición se selecciona de los grupos 3, 4 o 5 de la Tabla Periódica (usando nomenclatura IUPAC), ejemplos no limitativos incluyen $TiCl_4$ y alcóxidos de titanio ($Ti(OR_1)_4$) donde R_1 es un radical alquilo C_{1-4} inferior; y un componente organoaluminio, el cual es definido por $Al(X)_a(OR_2)_b(R_3)_c$, donde, X' es un haluro (preferiblemente cloro), OR_2 es un grupo alcoxi o ariloxi; R_3 es un hidrocarbilo (preferiblemente un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono) y a, b, o c son cada uno 0, 1, 2 o 3 con las condiciones, $a+b+c=3$ y $b+c=1$. Como apreciarán aquellos expertos en la técnica, los catalizadores convencionales Ziegler-Natta incorporan frecuentemente componentes adicionales. Por ejemplo, un compuesto de amina o magnesio o un alquilo de magnesio tal como butil etil magnesio y una fuente de haluro (la cual es normalmente un cloruro, por ejemplo, cloruro de butilo terciario) El catalizador Ziegler-Natta puede incluir también un donador de electrón, por ejemplo, un éter tal como tetrahidrofurano, etc. Tales componentes, si se emplean, pueden ser añadidos a los otros componentes catalizadores antes de la introducción en el reactor o pueden ser añadidos directamente al reactor. El catalizador Ziegler-Natta también puede ser "templado" (es decir, tratado con calor) antes de ser introducido en el reactor (nuevamente, usando técnicas bien conocidas por aquellos expertos en la técnica y publicadas en la literatura). Existe una gran cantidad de técnicas que describen estos catalizadores y los componentes y secuencias de adición pueden ser variados dentro amplias gamas.

Los catalizadores de sitio único son también catalizadores adecuados para la inyección a través de las líneas 14 y 19 en las figuras 1, 3. El término "catalizador de sitio único" se refiere a un sistema de catalizador que produce polímeros de etileno homogéneos; el cual puede o no contener ramificación de cadena amplia. Existe una gran cantidad de técnicas que describen sistemas de catalizador de sitio único, un ejemplo no limitativo incluye el catalizador de sitio único de ligando voluminoso de la fórmula:



35 en donde M se selecciona del grupo que consiste en Ti, Zr y Hf; L es un ligando monoaniónico independientemente seleccionado del grupo que consiste en ligandos tipo ciclopentadienilo y un ligando de heteroátomo voluminoso que contiene no menos de cinco átomos en total (normalmente del cual al menos 20 %, preferiblemente al menos 25 % son numéricamente átomos de carbono) y además que contiene al menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en boro, nitrógeno, oxígeno, fósforo, azufre y silicio, dicho ligando de heteroátomo voluminoso es sigma o pi-unido a M; Y es independientemente seleccionado del grupo que consiste en ligandos activables; n puede ser desde 1 a 3; y p puede ser de 1 a 3, siempre que la suma de $n+p$ sea igual al estado de valencia de M, y además siempre que dos ligandos L puedan ser puenteados.

Ejemplos no limitativos de grupos puenteados incluyen grupos puenteados que contiene al menos un Grupo de 13 a 16 átomos, a menudo conocido como una parte divalente tal como, aunque no limitado a, al menos uno de un átomo carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, boro, germanio y estaño o una combinación de los mismos. Preferiblemente, el grupo puenteado contiene un carbono, silicio o germanio átomo, más preferiblemente al menos un átomo silicio o al menos un átomo carbono. El grupo puenteado también puede contener radicales sustituyentes, que incluye halógenos.

50 Algunos grupos puenteados incluyen, aunque no se limitan a, un radical di alquilo C_{1-6} (por ejemplo, radical alquileo, por ejemplo, un etileno puenteado), radical diarilo C_{6-10} (por ejemplo, un radical bencilo que tiene dos posiciones de enlace disponible) radicales silicio o germanio sustituidos por uno o más radicales seleccionados del grupo que consiste en radical alquilo C_{1-6} , arilo C_{6-10} , fosfina o amina los cuales pueden ser sustituidos o hasta totalmente sustituidos por uno o más radicales alquilo C_{1-6} o arilo C_{6-10} , o un radical hidrocarbilo tal como un radical alquilo C_{1-6} o un arileno C_{6-10} (por ejemplo, radicales arilo divalentes); divalente radicales alcóxido C_{1-6} (por ejemplo, $-CH_2CHOHCH_2-$) y similares.

Especies a modo de ejemplo de grupos puenteados son compuestos de dimetilsililo, metilfenilsililo, dietilsililo, etilfenilsililo o difenilsililo. Los más preferidos de las especies puenteadas son compuestos puenteados dimetilsililo, dietilsililo y metilfenilsililo.

60 Radicales hidrocarbilo a modo de ejemplo para grupos puenteados incluyen metileno, etileno, propileno, butileno, fenileno y similares, siendo preferido metileno.

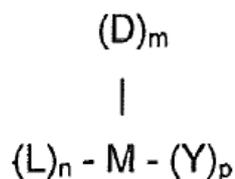
Amidas puenteadas a modo de ejemplo incluyen dimetilamida, dietilamida, metiletilamida, di-t-butilamida, diisoproilamida y similares.

El término "ciclopentadienilo" frecuentemente abreviado como "Cp" se refiere a un anillo de carbono de 5 elementos que tiene enlace deslocalizado dentro del anillo y está normalmente unido al sitio de catalizador activo, generalmente un grupo metal (M) 4 a través de enlaces η_5 . El ligando de ciclopentadienilo puede ser insustituido o hasta completamente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo C_{1-10} en los cuales los sustituyentes hidrocarbilo son insustituidos o sustituidos adicionalmente por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un átomo de halógeno y un radical alquilo C_{1-4} ; un átomo de halógeno; un radical alcoxi C_{1-8} ; un radical arilo o ariloxi C_{6-10} , un radical amida el cual es insustituido o sustituido por hasta dos radicales alquilo C_{1-8} ; un radical fosfino el cual es insustituido o sustituido por hasta dos radicales alquilo C_{1-8} ; radicales sililo de la fórmula $-Si(R)_3$ en donde cada R es independientemente seleccionada del grupo que consiste en hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi C_{1-8} , y radicales arilo o ariloxi C_{6-10} ; y radicales germanilo de la fórmula $-Ge(R)_3$ en donde R es como se define anteriormente.

Normalmente, el ligando tipo ciclopentadienilo se selecciona del grupo que consiste en un radical ciclopentadienilo, un radical indenilo y un radical fluorenilo, donde los radicales son insustituidos o hasta completamente sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un átomo de flúor, un átomo de cloro; radicales alquilo C_{1-4} ; y un radical fenilo o bencilo el cual es insustituido o sustituido por uno o más átomos de flúor.

Si ninguno de los ligandos L es ligando de heteroátomo voluminoso entonces el catalizador debe ser un catalizador bis-Cp (un radical metaloceno) o un catalizador tipo geometría restringida puenteado o un catalizador tris-Cp.

Si el catalizador contiene uno o más ligandos de heteroátomo voluminoso, el catalizador puede tener la fórmula:



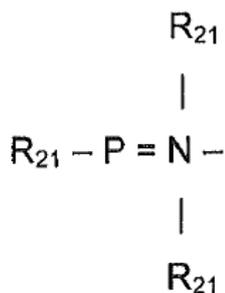
en donde M es un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en Ti, Hf y Zr; D es independientemente un ligando de heteroátomo voluminoso (como se describe más adelante); L es un ligando monoaniónico seleccionado del grupo que consiste en ligandos tipo ciclopentadienilo; Y es independientemente seleccionado del grupo que consiste en ligandos activables; m es 1 o 2; n es 0, 1 o 2; p es un número entero; y la suma de $m+n+p$ es igual a la valencia declarada de M, siempre que m sea 2, D puede ser los mismos ligandos de heteroátomo voluminosos o diferentes.

Por ejemplo, el catalizador puede ser un bis(fosfinimina), o un complejo de fosfinimina dicloruro de cetimida de titanio mezclado, zirconio o hafnio. Alternativamente, el catalizador puede contener un ligando de fosfinimina o un ligando cetimida, un ligando "L" (el cual es muy preferiblemente un ligando tipo ciclopentadienilo) y dos ligandos "Y" (los cuales son preferiblemente cloruro).

Los metales (M) preferidos son del Grupo 4 (especialmente titanio, hafnio o zirconio) siendo titanio el preferido. En una realización, los catalizadores son complejos de metal del grupo 4 en estado de oxidación muy alto.

Ligandos de heteroátomo voluminoso (D) incluyen, aunque no se limitan a, ligandos de fosfinimina (PI) y ligandos de cetamida (cetimina).

El ligando de fosfinimina (PI) está definido por la fórmula:



en donde cada R_{21} es independientemente seleccionado del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno; un átomo

de halógeno; radicales hidrocarbilo C_{1-20} preferiblemente C_{1-10} los cuales son insustituídos por o sustituidos adicionalmente por un átomo de halógeno; un radical alcoxi C_{1-8} ; un radical arilo o ariloxi C_{6-10} ; un radical amido; un radical sililo de la fórmula: $-Si-(R_{22})_3$, en donde cada R_{22} es independientemente seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi C_{1-8} , y radicales arilo o ariloxi C_{6-10} ; y un radical germanilo de la fórmula: $-Ge-(R_{22})_3$, en donde R_{22} es como se define anteriormente.

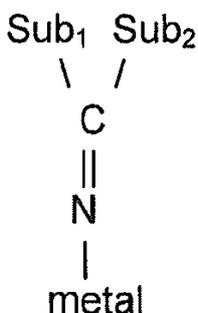
Las fosfiniminas preferidas son aquellas en las cuales cada R_{21} es un radical hidrocarbilo, preferiblemente radical hidrocarbilo C_{1-6} .

Catalizadores de fosfinimina adecuados son complejos organometálicos del Grupo 4 los cuales contienen un ligando de fosfinimina (como se describe anteriormente) y un ligando L el cual es ya sea un ligando tipo ciclopentadienilo o un ligando de heteroátomo.

Tal como se usa en el presente documento, el término "ligando de cetimida" se refiere a un ligando el cual:

- (a) se une al metal de transición mediante un enlace de metal-átomo de nitrógeno;
- (b) tiene un sustituyente único en el átomo de nitrógeno (donde este sustituyente único es un átomo de carbono el cual está doblemente unido al átomo N); y
- (c) tiene dos sustituyentes Sub_1 y Sub_2 (descritos a continuación) los cuales están unidos al átomo de carbono.

Las condiciones a, b y c se ilustran a continuación:



En donde los sustituyentes Sub_1 y Sub_2 pueden ser los mismos o diferentes y pueden ser además unidos entre sí a través de un grupo puenteado para formar un anillo. Sustituyentes a modo de ejemplo incluyen hidrocarbilos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 3 a 6 átomos de carbono, grupos sililo (como se describe a continuación), grupos amido (como se describe a continuación) y grupos fosfido (como se describe a continuación). Por razones de coste y conveniencia, se prefiere que estos sustituyentes sean hidrocarbilos, especialmente alquilos simples y más preferiblemente butilo terciario.

Catalizadores de cetimida adecuados son complejos organometálicos del Grupo 4 los cuales contienen un ligando de cetimida (como se describe anteriormente) y un ligando L que sea ya un ligando de tipo ciclopentadienilo o un ligando de heteroátomo.

El término ligando de heteroátomo voluminoso (D) no está limitado a ligandos de cetimida o fosfinimina e incluye ligandos que contienen al menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en boro, nitrógeno, oxígeno, fósforo, azufre y silicio. El ligando de heteroátomo puede ser sigma o pi-unido al metal. Ligandos de heteroátomo a modo de ejemplo incluyen ligandos de heteroátomo que contiene silicio, ligandos amido, ligandos alcoxi, ligandos heterocíclicos de boro y ligandos de fosfoindol, como se describen todos más adelante.

Ligandos de heteroátomo que contiene silicio son definidos por la fórmula: $-(Y)SiR_xR_yR_z$ en donde - indica un enlace al metal de transición e Y es azufre u oxígeno. Los sustituyentes en el átomo de Si, es decir R_x , R_y y R_z , son requeridos con el fin de satisfacer el enlace orbital del átomo de Si. El uso de cualquier sustituyente particular R_x , R_y o R_z no es especialmente importante para el éxito de esta invención. Se prefiere que cada uno de R_x , R_y y R_z sea un grupo hidrocarbilo (es decir, metilo o etilo) simplemente debido a que tales materiales son fácilmente sintetizados partir de materiales comercialmente disponibles.

El término "amido" ha de entenderse en su significado amplio, convencional. De este modo, estos ligandos se caracterizan por (a) un enlace de nitrógeno-metal; y (b) la presencia de dos sustituyentes (que son normalmente grupos alquilo o sililo simples) en el átomo de nitrógeno.

Los términos "alcoxi" y "ariloxi" también han de entenderse en sus significados convencionales. De modo que, estos ligandos se caracterizan por (a) un enlace de oxígeno metal; y (b) la presencia de un grupo hidrocarbilo unido al átomo de oxígeno. El grupo hidrocarbilo puede ser un radical alquilo ramificado o cíclico, de cadena recta C_{1-10} o un radical aromático C_{6-13} donde los radicales son no sustituidos o sustituidos además por uno o más radicales alquilo C_{1-4} (por

ejemplo, 2,6 di-terciario butilfenoxi).

Los ligandos heterocíclicos de boro se caracterizan por la presencia de un átomo de boro en un ligando de anillo cerrado. Esta definición incluye ligandos heterocíclicos que también contienen un átomo de nitrógeno en el anillo. Estos ligandos son bien conocidos por aquellos expertos en la técnica de polimerización de olefina y están descritos completamente en la literatura (véase, por ejemplo, los documentos de patente US 5.637.659; 5.554.775; y las referencias citadas en los mismos).

El término "fosfol" también ha de entenderse en su significado convencional. Los fosfoles son estructuras dienilo cíclicas que tienen cuatro átomos de carbono y un átomo de fósforo en el anillo cerrado. El fosfol más simple es C_4PH_4 (el cual es análogo al ciclopentadieno con un carbono en el anillo siendo reemplazado por fósforo). Los ligandos de fosfol pueden ser sustituidos, por ejemplo, por radicales hidrocarbilo C_{1-20} (los cuales pueden, opcionalmente, contener sustituyentes halogenados); radicales fosfido; radicales amido; o radicales sililo o alcoxi. Los ligandos de fosfol son también bien conocidos por aquellos expertos en la técnica de polimerización de olefina y se describen como tales en el documento de patente US 5. 434.116 (Sone, a Tosoh).

La presente invención también contempla el uso de catalizadores de cromo que también son bien conocidos en la técnica. El término "catalizadores de cromo" describe catalizadores de polimerización de olefina que comprenden una especie de cromo, tal como cromato de sililo, óxido de cromo, o cromoceno en un soporte de óxido de metal tal como sílice o alúmina. Cocatalizadores adecuados para catalizadores de cromo, son bien conocidos en la técnica, ejemplos no limitativos incluyen compuestos trialkilaluminio, alkilaluminoxano, dialcoxialkylaluminio y similares.

Ejemplos

La presente invención se ilustra a continuación mediante los siguientes ejemplos no limitativos. Se realizaron simulaciones por ordenador de las realizaciones de esta invención usando programas informáticos Aspen Plus v 7.1 y v 7.2 disponibles en AspenTech. Un segundo programa informático, VLXE, un programa termodinámico a base de Excel de la compañía VLXE, se usó como un programa complementario. Se usó el programa de Cuaderno de Simulación Aspen de AspenTech para programar el intercambio de datos entre el software Excel y Aspen.

Se usaron Aspen Plus y VLXE para modelar una parte de la planta a partir de la salida del reactor a través de destilación y recuperación, pero excluyendo las operaciones de acabado de polímero. Se recogieron datos extensivos a partir de los historiales de datos de la planta, muestreo e instrumentos de campo, y se usó como punto de referencia el modelo Aspen Plus/LXE con el fin de desarrollar un modelo del caso base de estado estacionario que modela estrechamente condiciones de proceso típicas para la parte de la planta modelada. Para el caso base, figura 1, se calculó el consumo de energía. Esto se hizo sumando la energía consumida por todos los usuarios específicos en la forma de: vapor a baja presión (kW) posteriormente del vapor de LP; vapor a alta presión (kW), posteriormente del vapor de HP; y Energía (kW). Los usuarios incluyeron todos los principales consumidores de energía, por ejemplo, intercambiadores de calor, bombas y ventiladores enfriadores de aire, etc. El modelo de simulación del caso base se modificó después para simular las realizaciones inventivas mostradas en las figuras 2 y 3.

La realización mostrada en la figura 2 incluye el reciclaje parcial de una corriente de cabeza gaseosa 31 nuevamente a los reactores aguas arriba. La realización mostrada en la figura 3 incluye el reciclaje parcial de una corriente de cabeza gaseosa 31 nuevamente a los reactores aguas arriba, así como también la generación de vapor a baja presión 78 en el condensador de reciclaje 36. Para las dos realizaciones mostradas en la figura 2 y 3, el consumo de energía (kW) para cada uso (vapor de LP, vapor y energía de HP) se calculó como antes, sumando los diferentes usuarios dentro del ámbito de aplicación del modelo.

El reciclaje de la corriente de cabeza gaseosa a partir del separador V/L sin generación de vapor de LP, da como resultado un consumo reducido de energía para todos los usuarios, debido al flujo reducido para destilación. La Tabla 1 resume los ahorros. En concreto, en la realización mostrada en la figura 2, para un caso de 80 % de reciclaje; en donde 80 % de corriente de cabeza gaseosa 31 es reciclada a los reactores aguas arriba con el resto enviado a destilación mediante la corriente FL1. En esta realización, las reducciones de energía fueron: se reduce el empleo de vapor de LP 20 %; se reduce el empleo de vapor de HP 44 %, y; se reduce el empleo de energía por 65 %. La Tabla 1 documenta el flujo mediante cada ruta, como un porcentaje del flujo máximo posible.

La Tabla 1 también resume la energía ahorrada para la realización mostrada en la figura 3; en donde 80 % de la corriente de cabeza gaseosa 31 es reciclada nuevamente a los reactores aguas arriba y se genera vapor a baja presión a medida que la corriente de cabeza gaseosa es condensada en el condensador de reciclaje 36. Con respecto a la figura 1 (el caso base) la energía consumida por la realización mostrada en la figura 3, se reduce debido a la carga de destilación reducida y a la generación de vapor de LP. Además, la planta de polimerización de solución continua se convierte en un exportador neto de vapor de LP. Es decir, el vapor de LP se produce y exporta, dando como resultado la generación neta de este uso. Como se muestra en la Tabla 1, las reducciones de energía para esta realización son las siguientes: el empleo de vapor de LP se reduce 201 % (significando que se genera aproximadamente dos veces más vapor del que se usa en el caso base); el empleo del vapor de HP se reduce 44 % y el empleo de Energía se reduce 64 %. La Tabla 1 documenta el flujo mediante cada ruta, como un porcentaje del flujo máximo posible.

Una parte del vapor de LP generado por la realización mostrada en la figura 3 puede ser utilizada dentro de las operaciones de una planta de polietileno en solución que no se incluyen en el desarrollo de modelación. Las simulaciones muestran que aproximadamente entre un tercio y una mitad del vapor de LP generado en la realización de la figura 3 podría ser usado dentro de la planta de polietileno en solución; el vapor a baja presión restante puede ser exportado a otras operaciones petroquímicas dentro de un complejo integrado.

5

TABLA 1

Flujos del proceso y energía ahorrada en las realizaciones inventivas mostradas en las figuras 2 y 3, con respecto a la figura 1 del caso base			
	Caso Base (figura 1)	Reciclaje (figura 2)	Reciclaje con Generación de Vapor a baja presión (figura 3)
Flujo del proceso	% de Flujo Máximo por esta ruta		
FL1	100 %	20 %	20 %
FL2	0 %	80 %	80 %
RC1	0 %	0 - 100 %	0 - 100 %
RC2	0 %	0 - 100 %	0 - 100 %
RF1	0 %	20 %	20 %
RF2	100 %	20 %	20 %
Ahorros de energía	% de Energía (kW) ahorrada		
Vapor de LP	0 %	20 %	201 %
Vapor de HP	0 %	44 %	44 %
Energía	0 %	65 %	64 %

Aplicabilidad industrial

10

La aplicabilidad industrial de esta invención es un proceso continuo de polimerización en solución que consume menos energía; como un resultado de ello, se reducen costes variables de fabricación y los beneficios ambientales debido a una reducción en las emisiones de gases de invernadero.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso mejorado de polimerización en solución continua en el que se reduce el consumo de energía, que comprende:
- i) inyectar etileno, uno o más solventes hidrocarburos alifáticos, un catalizador, opcionalmente una o más α -olefinas y opcionalmente hidrógeno en al menos un reactor aguas arriba que funciona a una temperatura y una presión para producir un polímero de etileno en una solución en fase líquida única;
 - ii) inyectar un desactivador de catalizador, aguas abajo de dichos reactores aguas arriba, en la solución en fase líquida única que contiene etileno, solventes, catalizador, polímero de etileno, α -olefinas opcionales e hidrógeno opcional, para formar una solución de reactor desactivada;
 - iii) pasar la solución de reactor desactivada a través de un intercambiador de calor para incrementar la temperatura, después reducir la presión, después producir en un separador V/L una corriente de fondo de solventes ricos en polímero de etileno, catalizador desactivado y α -olefinas opcionales y una corriente de cabeza gaseosa de etileno, solventes, oligómeros, α -olefinas opcionales e hidrógeno opcional;
 - iv) pasar no más de un 40 % de la corriente de cabeza gaseosa a una columna de destilación;
 - v) pasar el resto de la corriente de cabeza gaseosa a través de una columna de eliminación de haluro, seguido de la condensación de la corriente de cabeza gaseosa reduciendo la temperatura, para formar una corriente de cabeza condensada;
 - vi) pasar la corriente de cabeza condensada a través de un medio para la eliminación de oligómeros, produciendo una corriente de reciclaje fría;
 - vii) pasar la corriente de reciclaje fría a través de un separador de componentes ligeros para eliminar los componentes volátiles para producir una corriente de reciclaje purgada;
 - viii) pasar la corriente de reciclaje purgada a través de al menos dos recipientes de purificación, produciendo una corriente de reciclaje purificada;
 - ix) recoger la corriente de reciclaje purificada en un tambor de reciclaje, pasar la corriente de reciclaje purificada a través de una bomba e inyectar una corriente de reciclaje a alta presión en dichos reactores aguas arriba.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichos reactores aguas arriba funcionan a una temperatura comprendida entre 100 °C y 300 °C y una presión comprendida entre 3 MPa y 45 MPa.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dichos reactores aguas arriba funcionan a una temperatura comprendida entre 125 °C y 270 °C.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dichos reactores aguas arriba funcionan a presiones comprendidas entre 6 MPa y 20 MPa.
5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la temperatura de la solución de reactor desactivada está comprendida entre 150 °C y 300 °C en la salida de dicho intercambiador de calor en la etapa iii).
6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la temperatura de dicho separador V/L está comprendida entre 100 °C y 300 °C y la presión de dicho separador V/L está comprendida entre 1 MPa y 20 MPa.
7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la corriente de cabeza condensada producida en la etapa v) está a una temperatura comprendida entre 145 °C y 180 °C y una presión comprendida entre 0,5 MPa y 5 MPa.
8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la corriente de reciclaje fría producida en la etapa vi) está a una temperatura comprendida entre -25 °C y 60 °C.
9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicha corriente de reciclaje a alta presión producida en la etapa ix) está a una presión comprendida entre 3 MPa y 45 MPa.
10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que los solventes hidrocarburos alifáticos son uno o más alcanos C_5 a C_{12} ; en el que los alcanos son lineales o ramificados.
11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que las α -olefinas opcionales se seleccionan del grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno o una mezcla de ambos.
12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que del 0 % al 100 % de la corriente de reciclaje a alta presión, formada en la etapa ix), es alimentada a un primer reactor aguas arriba y la corriente de reciclaje a alta presión restante es alimentada a un segundo reactor aguas arriba.
13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el catalizador usado para polimerizar el etileno y las α -olefinas opcionales es un catalizador heterogéneo o un catalizador homogéneo y opcionalmente el catalizador homogéneo es alimentado a dicho primer reactor aguas arriba y el catalizador heterogéneo es alimentado a dicho segundo reactor aguas arriba.

14. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la etapa v) de la reivindicación 1 comprende además generar simultáneamente una corriente de vapor a baja presión a medida que la corriente gaseosa se condensa para formar la corriente de cabeza gaseosa condensada.
- 5 15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que dicha corriente de vapor a baja presión, formada en la etapa v), es exportada a partir de dicho proceso continuo de polimerización en solución y pasada a través de un medio para recuperación de energía.

Fig. 1

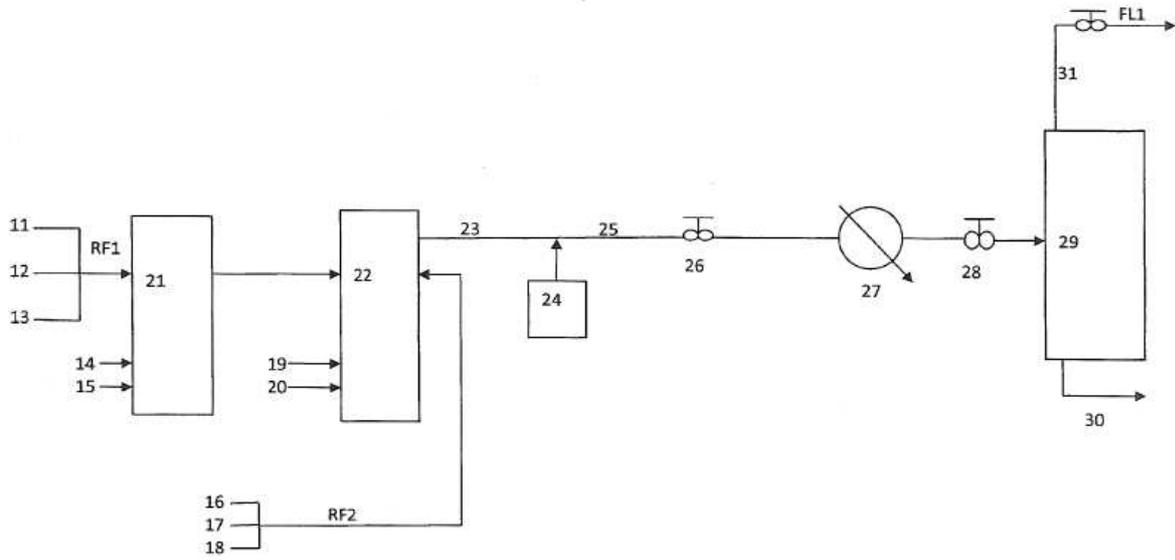


Fig. 2

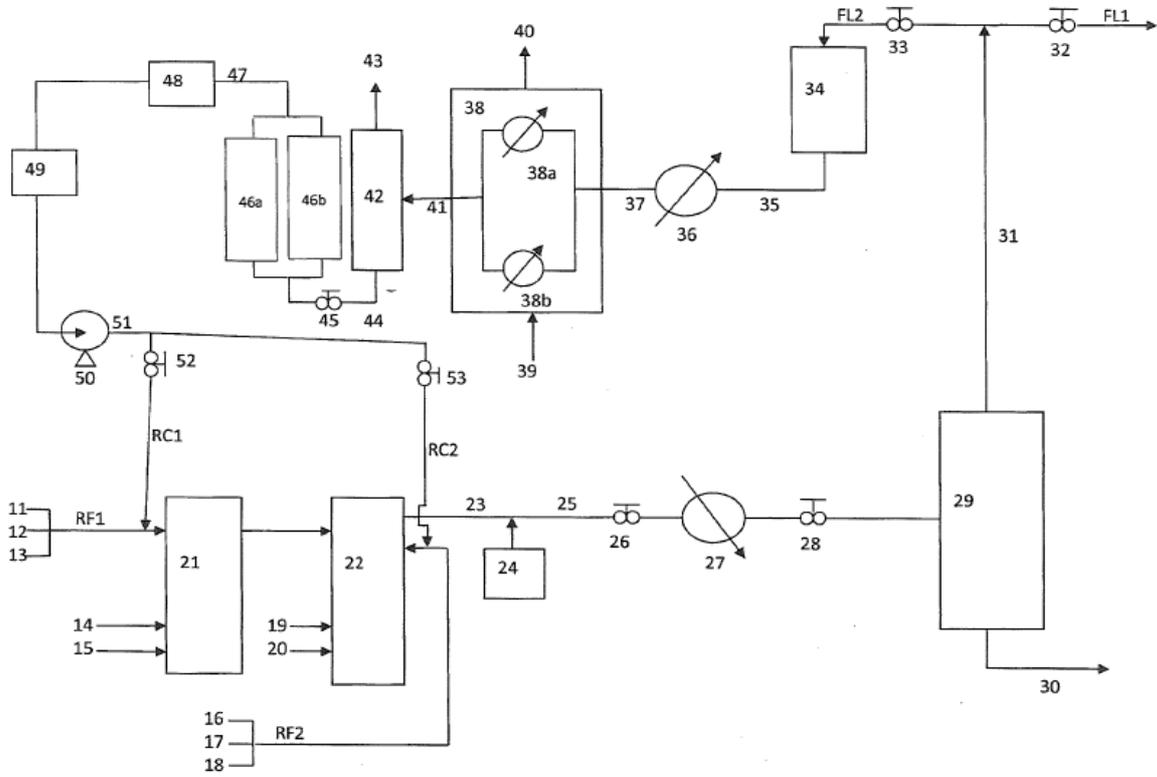


Fig. 3

