

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 107**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/06**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.09.2014 PCT/IB2014/064323**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.03.2015 WO15040522**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2014 E 14776731 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017 EP 3055336**

54 Título: **Proceso de polimerización en solución con utilización energética mejorada**

30 Prioridad:

**19.09.2013 CA 2827839**

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

**27.03.2018**

73 Titular/es:

**NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S.A.**

**(100.0%)**

**Avenue de la Gare 14**

**1700 Fribourg, CH**

72 Inventor/es:

**PRICE, TERRI;**

**SIBTAIN, FAZLE y**

**CHELUGET, ERIC**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 661 107 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Proceso de polimerización en solución con utilización energética mejorada

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un proceso de polimerización mejorado en el que se reduce la energía consumida y se reduce el coste capital de la planta de polimerización. Como el proceso inventivo de polimerización en solución está produciendo polietileno, los ahorros energéticos se realizan en las siguientes utilidades: uso reducido de vapor a presión baja, uso reducido de vapor a presión elevada y consumo energético reducido. Cuando las corrientes gaseosas de cabeza de los separadores de vapor/líquido secundarios y terciarios se condensan y se reciclan a uno o más reactores aguas arriba, se reduce el consumo energético, o se ahorra energía, respecto al paso de las corrientes gaseosas de cabeza condensadas a una columna de destilación.

15 **Antecedentes de la técnica**

Se conoce bien el proceso continuo de polimerización en solución. Y.V. Kissin describe brevemente, en The Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, en un artículo titulado "Polyethylene, Linear Low Density", un proceso de polimerización en solución. En el proceso en solución, el disolvente, el o los monómero(s) y el catalizador se alimentan continuamente a un reactor. El reactor puede operar en un intervalo relativamente amplio de temperaturas y presiones; produciendo una fase líquida única que contiene el polímero deseado. Aguas abajo del reactor, la fase líquida única es una fase separada para recuperar el disolvente, el etileno no reaccionado y las  $\alpha$ -olefinas (en el caso de estar presentes) del polímero. En la etapa de separación, un primer separador de vapor/líquido (a continuación V/L) que opera a baja presión, respecto al o a los reactores, genera: una corriente gaseosa de cabeza de disolvente, monómeros, hidrógeno (en el caso de estar presente), impurezas de productos finales ligeros y posiblemente oligómeros de peso molecular algo bajo o grasa, y; una corriente inferior de una solución rica en polímero de etileno y catalizador desactivado.

La corriente gaseosa de cabeza producida en el primer separador de V/L se transporta normalmente a una unidad de procesamiento que separa los componentes en fracciones químicamente distintas. Se conocen varios procesos que consiguen esta separación; por ejemplo, una columna de destilación o dos o más columnas de destilación conectadas en serie. Dichas operaciones de destilación pueden también incluir una columna de destilación criogénica para la separación de etileno. Los productos destilados, por ejemplo, disolvente, comonómero(s) y etileno se pueden almacenar en tanques o recipientes antes de transportarse al proceso de polimerización en solución aguas arriba. Los ingenieros expertos en la materia están familiarizados con el diseño de columnas de destilación para conseguir las separaciones específicas, por ejemplo, Perry's Chemical Engineers' Handbook (8ª Edición), D.W. Green y R.H. Perry, 2008 McGraw-Hill, Sección 13, "Distillation". La operación de destilación no es particularmente importante para el éxito de esta invención; sin embargo, esta invención permite a uno reducir el tamaño y la capacidad de la operación de destilación.

Una solicitud canadiense anterior (documento CA 2.809.718), relacionada con la presente invención, divulga un proceso en el que una corriente gaseosa de cabeza de un primer separador de V/L se condensa y recicla a uno o más reactores aguas arriba de una manera de alto rendimiento energético; respecto al paso de esta corriente gaseosa de cabeza a una columna de destilación.

La corriente inferior producida en el primer separador de V/L se puede transportar a: i) una operación de recuperación del polímero, o; ii) uno o más separadores de V/L adicionales para eliminar el disolvente adicional y comonómeros opcionales. La materia objeto de esta solicitud se centra en esto último, ii), como se describirá en el sumario de la invención a continuación. Las operaciones de recuperación de polímeros no son particularmente importantes para el éxito de esta invención. Una operación de recuperación de polímero típica incluye un medio para transportar la corriente inferior, que es una corriente viscosa compuesta esencialmente por polímero de etileno fundido que contiene una pequeña cantidad de catalizador desactivado y disolvente residual a través de una operación de desvolatilización y, por último, a través de un granulador. Una vez granulado, y opcionalmente secado, el polímero de etileno se transporta generalmente hasta un silo de producto. Los medios para transportar la corriente inferior pueden incluir gravedad, bombas de engranajes, extrusoras monohusillo, extrusoras de husillo doble y presión subatmosférica, extrusoras de vacío con orificios de ventilación que permiten que se elimine el disolvente residual o comonómeros de  $\alpha$ -olefina opcionales.

El proceso de polimerización en solución es un proceso energético intensivo. Por ejemplo, respecto a los reactores de polimerización en fase gaseosa, el o los reactores de polimerización en solución operan más calientes, consumen más vapor y operan a presiones más elevadas. Existe una necesidad de mejorar la eficacia energética del proceso continuo de polimerización en solución. La presente invención describe realizaciones de un proceso continuo de polimerización en solución que consume menos energía, respecto a un proceso de caso de base de polimerización en solución. Dado que se consume menos energía, los costes variables de fabricación se reducen y el medioambiente se beneficia, por ejemplo, emisiones de gas invernadero reducidas. Un beneficio añadido de la presente invención es una reducción en la cantidad de capital requerido para construir una planta continua de

polimerización en solución.

### Divulgación de la invención

5 La presente invención proporciona un proceso continuo y mejorado de polimerización en solución en el que se reduce el consumo energético, que comprende las siguientes etapas;

10 i) inyectar etileno, uno o más disolventes de hidrocarburos alifáticos, un catalizador, opcionalmente, una o más  $\alpha$ -olefinas y opcionalmente hidrógeno en uno o más reactores aguas arriba que operan a una temperatura y presión para producir un polímero de etileno en una solución líquida de fase única, u, opcionalmente, una solución líquida de dos fases;

15 ii) inyectar un desactivador del catalizador, aguas abajo de uno o más reactores aguas arriba, en dicha solución líquida de fase única, u, opcionalmente, dicha solución líquida de dos fases, formando una solución de reactor desactivada;

20 iii) hacer pasar dicha solución de reactor desactivada a través de un intercambiador de calor para aumentar la temperatura, hacer pasar dicha solución de reactor desactivada a través de un dispositivo de bajada de presión y recoger una solución de reactor desactivada en un primer separador de V/L que forma una primera corriente inferior de disolventes ricos en polímero de etileno, etileno, catalizador desactivado y  $\alpha$ -olefinas opcionales y una primera corriente gaseosa de cabeza de etileno, disolventes, oligómeros,  $\alpha$ -olefinas opcionales e hidrógeno opcional;

25 iv) hacer pasar dicha primera corriente gaseosa de cabeza a una columna de destilación, y hacer pasar dicha primera corriente inferior a un segundo separador de V/L en el que se forman una segunda corriente gaseosa de cabeza y una segunda corriente inferior;

30 v) hacer pasar dicha segunda corriente inferior a un tercer separador de V/L en el que se forman una tercera corriente gaseosa de cabeza y una tercera corriente inferior, hacer pasar dicha tercera corriente inferior, compuesta esencialmente por polímero de etileno fundido y catalizador desactivado a una operación de recuperación del polímero;

35 vi) combinar y condensar dicha segunda y dicha tercera corrientes gaseosas de cabeza para formar un disolvente recuperado compuesto esencialmente por disolventes, etileno,  $\alpha$ -olefinas opcionales e impurezas en el caso de estar presentes, y recoger dicho disolvente recuperado en un tambor de disolvente recuperado;

40 vii) hacer pasar del 0 % al 40 % de dicho disolvente recuperado a dicha columna de destilación y hacer pasar el resto de dicho disolvente recuperado a través de una columna de purificación para eliminar impurezas, en el caso de estar presentes, formando un disolvente purificado;

45 viii) opcionalmente hacer pasar dicho disolvente purificado a través de un dispositivo analítico en el que se determina la composición química y recoger dicho disolvente purificado en un tambor de disolvente purificado;

50 ix) hacer pasar dicho disolvente purificado a través de una bomba de presión elevada que forma una corriente de disolvente presurizado e inyectar dicho disolvente presurizado en dicho uno o más reactores aguas arriba.

55 La presente invención proporciona además un proceso en el que el uno o más reactores operan a una temperatura de 80 °C a 300 °C y a una presión de 3 MPag a 45 MPag.

60 La presente invención proporciona además un proceso en el que antes de introducir dicho primer separador de V/L, en la etapa iii), la temperatura de dicha solución de reactor desactivada es de 150 °C a 300 °C y la presión es de 1,5 MPag a 40 MPag.

65 La presente invención proporciona además un proceso en el que dicho primer separador de V/L opera a una temperatura de 100 °C a 300 °C y a una presión de 1 MPag a 20 MPag.

70 La presente invención proporciona además un proceso en el que dicho segundo separador de V/L opera a una temperatura de 100 °C a 300 °C y a una presión de 10 kPag a 1000 kPag.

75 La presente invención proporciona además un proceso en el que dicho tercer separador de V/L opera a una temperatura de 100 °C a 300 °C y a una presión de 1 kPag a 500 kPag.

80 La presente invención proporciona además un proceso en el que dicho tambor de disolvente recuperado, en la etapa vi), está a una temperatura de -25 °C a 60 °C y a una presión de 0,1 kPag a 100 kPag.

85 La presente invención proporciona además un proceso en el que no más del 10 % de dicho disolvente recuperado, formado en la etapa vi), se hace pasar a dicha columna de destilación y el resto de dicha corriente de disolvente recuperado se hace pasar a través de una columna de purificación.

90 La presente invención proporciona además un proceso en el que no más del 1 % de dicho disolvente recuperado se hace pasar a través de dicha columna de destilación y el resto de dicha corriente de disolvente recuperado se hace pasar a través de una columna de purificación.

95 La presente invención proporciona además un proceso en el que dicho tambor de disolvente purificado, en la etapa

viii), está a una presión de 0,1 MPag a 3 MPag.

La presente invención proporciona además un proceso en el que dicha corriente de disolvente presurizado, formado en la etapa ix), está a una temperatura de -25 °C a 120 °C y a una presión de 3 MPag a 45 MPag.

5 La presente invención proporciona además un proceso en el que el disolvente utilizado en el proceso continuo de polimerización en solución es uno o más alcanos C<sub>5-12</sub>, donde los alcanos pueden ser lineales o ramificados, o una mezcla de alcanos lineales y ramificados.

10 La presente invención proporciona además un proceso en el que dichas  $\alpha$ -olefinas opcionales son una o más  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>.

15 La presente invención proporciona además un proceso en el que del 0 % al 100 % de dicha corriente de disolvente presurizado, formado en la etapa ix), se alimenta a dicho primer reactor aguas arriba, y la corriente de disolvente presurizado restante se alimenta a un segundo reactor aguas arriba.

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

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

25 La presente invención proporciona además un proceso en el que se utilizan reactores únicos o múltiples y el catalizador usado en cada reactor puede ser el mismo o diferente; ejemplos no limitantes de catalizadores adecuados incluyen catalizadores heterogéneos y homogéneos.

30 La separación de fases en un proceso continuo de polimerización en solución puede emplear: i) un primer separador de V/L, o; ii) un primer y un segundo separador de V/L que se comunican en serie, o; iii) un primer, un segundo y un tercer separador de V/L que se comunican en serie, o; iv) más de tres separadores de V/L que se comunican en serie. La materia objeto de esta solicitud consiste en un proceso continuo de polimerización en solución que emplea la separación de fases ii), iii) o iv). Más específicamente, el objetivo de esta solicitud es la condensación y reciclado de la corriente gaseosa de cabeza producida en el segundo separador de V/L; o la combinación, condensación y reciclado de las corrientes gaseosas de cabeza producidas en un segundo y tercer separador de V/L; o la combinación, condensación y reciclado de las corrientes gaseosas de cabeza producidas en un segundo, tercer y cuarto separador de V/L, etc. En relación con esta invención, una solicitud anterior canadiense (documento CA 2.809.718) divulga un proceso en el que la corriente gaseosa de cabeza del primer separador de V/L se condensó y recicló de una manera de alto rendimiento energético.

#### DEFINICIÓN DE TÉRMINOS

40 Excepto cuando se indique lo contrario, todos los números que se refieren a condiciones del proceso (temperatura, presión, etc.), cantidades de ingredientes, etc., usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, se entiende que están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". En consecuencia, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos definidos en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar significativamente dependiendo de las materias primas utilizadas o del polímero de etileno deseado producido. Como mínimo, y no en un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos indicados y aplicando técnicas de redondeo habituales.

50 Debe entenderse que cualquier intervalo numérico citado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos subincluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre, y que incluyen, el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10; es decir, que tiene un valor mínimo igual a o mayor que 1 y un valor máximo igual a o menor que 10. Puesto que los intervalos numéricos divulgados son continuos, pueden incluir todos y cada uno de los valores entre los valores mínimo y máximo. A menos que se indique expresamente lo contrario, los diversos intervalos numéricos especificados en la presente solicitud son aproximaciones. De manera similar, un intervalo de 0 % a 100 % pretende incluir todos los subintervalos entre, y que incluyen, el valor mínimo citado de 0 % y el valor máximo citado de 100 %; es decir, que tiene un valor mínimo igual a o mayor que 0 % y un valor máximo igual a o menor que 100 %.

60 Con el fin de formar una comprensión más completa de la invención, los siguientes términos se definen y se deberían usar con las figuras adjuntas, la descripción detallada de las distintas realizaciones y las reivindicaciones.

65 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 ella misma u otros monómeros para formar un polímero. Ejemplos no limitantes de monómeros incluyen etileno (eteno), propileno (propeno) y  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>.

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

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 significa que incluye, homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno, terpolímeros de etileno y cuatrilímeros de etileno, etc. Otros términos usados comúnmente para describir polímeros de etileno incluyen, aunque sin limitación, polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de media densidad (MDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE), polietileno de ultrabaja densidad (ULDPE), plastómero y elastómeros.

La expresión "polímero de etileno ramificado heterogéneamente" o "polímero de etileno heterogéneo" se refiere a un subconjunto del grupo polímero de etileno que se produce usando catalizadores de Ziegler-Natta o de cromo.

La expresión "polímero de etileno ramificado homogéneamente" o "polímero de etileno homogéneo" se refiere a un subconjunto del grupo polímero de etileno que se produce usando un catalizador de sitio único o catalizador metalloceno. Como bien saben los expertos en la materia, el grupo polímero de etileno homogéneo, posteriormente, se subdivide adicionalmente en "polímero de etileno homogéneo lineal" y "polímero de etileno homogéneo sustancialmente lineal". Estos dos subgrupos difieren en la cantidad de ramificación de la cadena larga. Más específicamente, los polímeros de etileno homogéneos lineales tienen una cantidad indetectable de ramificación de la cadena larga; mientras que los polímeros de etileno sustancialmente lineales tienen una cantidad pequeña de ramificación de la cadena larga, normalmente de 0,01 ramificaciones de la cadena larga/1000 carbonos a 3 ramificaciones de la cadena larga/1000. Una ramificación de la cadena larga se define como una ramificación que tiene una longitud de cadena que es de naturaleza macromolecular, es decir, la longitud de la ramificación de la cadena larga puede ser similar a la longitud del esqueleto del polímero al que se une. En esta divulgación, la expresión polímero de etileno homogéneo incluye tanto los polímeros de etileno homogéneos lineales como los polímeros de etileno homogéneos sustancialmente lineales.

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 peso molecular ponderado medio ( $M_w$ ) de aproximadamente 2000 a 3000 Dalton. Otros términos usados de forma común para oligómeros incluyen "cera" o "grasa". En un proceso de polimerización en solución, la presencia de oligómeros en el disolvente del proceso puede ser problemática, por ejemplo, los oligómeros se pueden depositar e incrustar en las superficies de transferencia de calor.

Tal como se usa en el presente documento, el término "V/L" se refiere a un separador de vapor/líquido, en el que la corriente del proceso se introduce en el separador V/L (recipiente o tanque) y se separa en dos corrientes; en el que una corriente es rica en polímero de etileno y la otra corriente es rica en disolvente.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "impurezas de productos finales ligeros" se refiere a compuestos químicos con puntos de ebullición relativamente bajos que pueden estar presentes en los distintos recipientes y corrientes del proceso en un proceso continuo de polimerización en solución; Los ejemplos no limitantes incluyen, metano, etano, propano, butano, nitrógeno,  $CO_2$ , cloroetano, HCl, etc.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "impurezas oxigenadas", se refiere a trazas de agua, ácidos grasos, alcoholes, cetonas, aldehídos, etc.; dichas impurezas son venenos potenciales desactivadores del catalizador.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "impurezas pesadas" se refiere a hidrocarburos  $C_8$  a  $C_{30}$  lineales o ramificados, saturados o insaturados.

## 55 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una vista esquemática de un proceso continuo no inventivo de polimerización en solución de caso de base en el que las corrientes gaseosas de cabeza 29 y 31, producidas en un segundo 26 y tercer separador de V/L 28 se condensan y fluyen hasta una columna de destilación a través de la línea FL1.

La Figura 2 es una vista esquemática de una realización de un proceso continuo inventivo de polimerización en solución en el que las corrientes gaseosas de cabeza 79 y 81 producidas en los separadores de V/L 76 y 78 se combinan y se condensan; del 0 al 40 % de la corriente condensada fluye hasta una columna de destilación a través de la línea FL51

**MEJOR MODO DE REALIZAR LA INVENCION**

Una realización de la presente invención se describirá junto con la Figura 2. El proceso continuo de polimerización en solución comparativo, o caso de base, se muestra en la Figura 1.

5 En la Figura 1, el disolvente 1, etileno 2 y  $\alpha$ -olefina opcional 3 se combinan para producir la alimentación del reactor RF1, que se inyecta en el reactor 11. Varios disolventes son adecuados; ejemplos no limitantes incluyen alcanos C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub> lineales o ramificados. Ejemplos no limitantes de  $\alpha$ -olefinas incluyen 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno. El catalizador se inyecta en el reactor 11 a través de la línea 4. El catalizador utilizado no es específicamente importante para el éxito de esta invención, los catalizadores adecuados se describen a continuación. Opcionalmente, se puede inyectar hidrógeno en el reactor 11 a través de la línea 5; en general, el hidrógeno se añade para terminar de propagar las cadenas poliméricas. El hidrógeno se utiliza frecuentemente como un agente para controlar el peso molecular del polímero de etileno. Cualquier combinación de las seis líneas que alimentan al reactor 11 (líneas 1 a 5 y línea RF1) puede o no calentarse o enfriarse.

15 El proceso continuo de polimerización en solución en la Figura 1 muestra un ejemplo no limitante de dos reactores, el reactor 11 y el reactor 12. La cantidad de reactores no es particularmente importante, con la condición de que haya al menos un reactor. Las alimentaciones recientes se inyectan en el reactor 12; el disolvente 6, etileno 7 y  $\alpha$ -olefina opcional 8 se combinan para producir la alimentación del reactor RF2. El catalizador se inyecta en el reactor 12 a través de la línea 9. El catalizador inyectado en el reactor 12 puede ser el mismo o diferente del catalizador inyectado en el reactor 11. Opcionalmente, se puede inyectar hidrógeno en el reactor 12 a través de la línea 10. Cualquier combinación de las seis líneas que alimentan al reactor 12 (líneas 6 a 10 y línea RF2) puede o no calentarse o enfriarse.

25 La temperatura de operación del reactor 11 y 12 puede oscilar en un intervalo amplio. Por ejemplo, el límite superior de temperatura del reactor puede ser 300 °C, en algunos casos 280 °C, y en otros casos 260 °C; y el límite inferior de temperatura del reactor puede ser 80 °C, en algunos casos 100 °C, y en otros casos 125 °C. Normalmente, el reactor 12 (el segundo reactor) opera a una temperatura ligeramente superior a la del reactor 11; por ejemplo, el reactor 12 es normalmente 5 °C a 25 °C más caliente que el reactor 11. El tiempo de permanencia en el reactor depende del diseño y de la capacidad del reactor. El tiempo de permanencia en el reactor es normalmente inferior a 15 minutos, en algunos casos, inferior a 10 minutos y en otros casos, inferior a 5 minutos. La presión de operación del reactor 11 y 12 puede oscilar en un intervalo amplio. Por ejemplo, el límite superior en la presión del reactor puede ser 45 MPag, en algunos casos 30 MPag, y en otros casos 20 MPag; y el límite inferior en la presión del reactor puede ser 3 MPag, en algunos casos 5 MPag, y en otros casos 7 MPag.

35 Los reactores continuos de polimerización en solución 11 y 12, mostrados en la figura 1, producen la corriente 13 que contiene un polímero de etileno en una solución en fase líquida única, u opcionalmente, en algunas circunstancias de operación, una solución en dos fases líquidas. La corriente 13 también puede contener etileno, catalizador activo, catalizador desactivado,  $\alpha$ -olefina opcional, hidrógeno opcional e impurezas de productos finales ligeros en el caso de estar presentes.

45 Un tanque 14 contiene un desactivador del catalizador. Ejemplos no limitantes de los contenidos del tanque 14 incluyen: (100 %) desactivador del catalizador neto, una solución de desactivador del catalizador en un disolvente, y; una suspensión de desactivador del catalizador en un líquido. Ejemplos no limitantes de disolventes y líquidos adecuados incluyen alcanos C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub> lineales o ramificados. La forma en la que se añade el desactivador del catalizador no es particularmente importante para el éxito de esta invención. Una vez añadido, el desactivador del catalizador detiene sustancialmente la reacción de polimerización cambiando el catalizador activo en una forma inactiva. Los desactivadores adecuados son bien conocidos en la técnica, ejemplos no limitantes incluyen: aminas (por ejemplo, la patente de los Estados Unidos n.º 4.803.259 de Zboril et al.); sales de metal alcalino o alcalinotérreo de ácido carboxílico (por ejemplo, la patente de los Estados Unidos n.º 4.105.609 de Machan et al.); agua (por ejemplo, la patente de los Estados Unidos n.º 4.731.438 de Bernier et al.); hidrotalcitas, alcoholes y ácidos carboxílicos (por ejemplo, la patente de los Estados Unidos n.º 4.379.882 de Miyata); o una combinación de los mismos (la patente de los Estados Unidos n.º 6.180.730 de Sibtain et al.). En general, el desactivador del catalizador se añade en la cantidad mínima requerida para desactivar sustancialmente el catalizador e interrumpir la reacción de polimerización. Una cantidad mínima de desactivador del catalizador minimiza el coste y minimiza la cantidad de desactivador del catalizador no reaccionado presente en las corrientes del proceso.

60 La cantidad de reactores no es particularmente importante para el éxito de esta invención. Además, la forma o diseño de los reactores no es particularmente importante; por ejemplo, se pueden usar recipientes esféricos, cilíndricos o de tipo tanque no agitados o agitados, así como reactores de bucle recirculantes o reactores tubulares. Opcionalmente, uno o más reactores tubulares se pueden colocar después del segundo reactor 12 mostrado en la Figura 1, como se describe en la patente de los Estados Unidos 8.101.693 concedida el 24 de enero de 2012 a Van Asseldonk et al., cedida a NOVA Chemicals (International) S.A. Más específicamente, la corriente 13 en la Figura 1, fluirá en el o los reactores tubulares y la corriente que sale del o de los reactores tubulares se desactivaría formando la corriente 15.

65

El hecho de añadir el desactivador del catalizador a la corriente 13 produce una solución de reactor desactivada, la corriente 15. La corriente 15 pasa a través del dispositivo de bajada de presión 16, el intercambiador de calor 17, el dispositivo de bajada de presión 18, formando una solución de reactor desactivada 19 de temperatura superior y presión inferior que se introduce en un primer separador de V/L 20. Antes de introducirse en el primer separador de V/L, la solución de reactor desactivada 19 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 podría ser 150 °C, en algunos casos 200 °C y en otros casos 220 °C. Antes de introducirse en el primer separador de V/L, la solución de reactor desactivada 19 puede tener una presión máxima de 40 MPag, en algunos casos 25 MPag, y en otros casos 15 MPag; mientras que la presión mínima podría ser 1,5 MPag, en algunos casos 5 MPag, y en otros casos 6 MPag.

En el primer separador de V/L 20, se forman dos corrientes: una primera corriente inferior 24, compuesta por un disolvente rico en polímero de etileno, etileno, catalizador desactivado y  $\alpha$ -olefina opcional, y; una primera corriente gaseosa de cabeza 21 compuesta por etileno, disolvente, oligómeros,  $\alpha$ -olefinas opcionales, hidrógeno opcional e impurezas de productos finales ligeros en el caso de estar presentes. El primer separador de V/L 20 puede operar en un intervalo relativamente amplio de temperaturas y presiones. Por ejemplo, la temperatura de operación máxima del primer separador de V/L puede ser 300 °C, en algunos casos 285 °C, y en otros casos 270 °C; mientras que la temperatura de operación mínima del primer separador de V/L puede ser 100 °C, en algunos casos 140 °C y en otros casos 170 °C. La presión de operación máxima del primer separador de V/L puede ser 20 MPag, en algunos casos 10 MPag, y en otros casos 5 MPag; mientras que la presión de operación mínima del primer separador de V/L puede ser 1 MPag, en algunos casos 2 MPag, y en otros casos 3 MPag.

En la Figura 1, el 100 % de la primera corriente gaseosa de cabeza 21 pasa a través de la válvula de control de presión 22 y se envía a la columna de destilación a través de la línea 23.

La primera corriente inferior 24 pasa a través de la válvula de control de nivel 25 y se introduce en un segundo separador de V/L 26. El segundo separador de V/L puede operar en un intervalo relativamente amplio de temperaturas y presiones. Por ejemplo, la temperatura de operación máxima del segundo separador de V/L puede ser 300 °C, en algunos casos 250 °C, y en otros casos 200 °C; mientras que la temperatura de operación mínima del segundo separador de V/L puede ser 100 °C, en algunos casos 125 °C y en otros casos 150 °C. La presión de operación máxima del segundo separador de V/L puede ser 1000 kPag, en algunos casos 900 kPag y en otros casos 800 kPag; mientras que la presión de operación mínima del segundo separador de V/L puede ser 10 kPag, en algunos casos 20 kPag y en otros casos 30 kPag. Como se muestra en la Figura 1, el segundo separador de V/L 26 produce dos corrientes: una segunda corriente inferior 27 que comprende un polímero de etileno, disolvente, etileno, catalizador desactivado y  $\alpha$ -olefinas opcionales; y una segunda corriente gaseosa de cabeza 29 compuesta por disolvente,  $\alpha$ -olefinas opcionales, etileno e impurezas en el caso de estar presentes.

La segunda corriente inferior 27 fluye en un tercer separador de V/L 28. El tercer separador de V/L puede operar en un intervalo relativamente amplio de temperaturas y presiones. Por ejemplo, la temperatura de operación máxima del tercer separador de V/L puede ser 300 °C, en algunos casos 250 °C, y en otros casos 200 °C; mientras que la temperatura de operación mínima del tercer separador de V/L puede ser 100 °C, en algunos casos 125 °C y en otros casos 150 °C. La presión de operación máxima del tercer separador de V/L puede ser 500 kPag, en algunos casos 150 kPag y en otros casos 100 kPag; mientras que la presión de operación mínima del tercer separador de V/L puede ser 1 kPag, en algunos casos 10 kPag y en otros casos 25 kPag. En el tercer separador de V/L 28 se forman dos corrientes: una tercera corriente inferior P1, compuesta esencialmente por un polímero de etileno fundido y un catalizador desactivado, y; una tercera corriente gaseosa de cabeza 31 compuesta por disolvente,  $\alpha$ -olefinas opcionales, etileno e impurezas en el caso de estar presentes.

La tercera corriente inferior P1, mostrada en la Figura 1, continúa hasta la recuperación del polímero. Ejemplos no limitantes de operaciones de recuperación del polímero incluyen una o más bombas de engranajes, una extrusora monohusillo, una extrusora de husillo doble o una extrusora de desvolatilización que fuerza el polímero de etileno fundido a través de un granulador. Una extrusora de desvolatilización se puede utilizar para eliminar pequeñas cantidades de disolvente y  $\alpha$ -olefina opcional, en el caso de estar presentes. Una vez granulado, el polímero de etileno solidificado se seca opcionalmente y se transporta generalmente hasta un silo de producto.

Como se muestra en la Figura 1, la segunda corriente gaseosa de cabeza 29, producida en el segundo separador de V/L 26, y la tercera corriente gaseosa de cabeza 31, producida en el tercer separador de V/L 28, pasan a través de las válvulas de control de presión 30 y 32, respectivamente, y se combinan para formar la corriente 33. La corriente 33 se condensa en el condensador 34 formando una corriente condensada de disolvente recuperado 35. La corriente de disolvente recuperado se recoge en un tambor de disolvente recuperado 36. El tambor de disolvente recuperado se ventila hasta un ensanchamiento a través de la línea de ventilación 37. La temperatura de operación máxima del tambor de disolvente recuperado puede ser 60 °C, en algunos casos 50 °C, y en otros casos 25 °C; mientras que la temperatura de operación mínima del tambor de disolvente recuperado puede ser -25 °C, en algunos casos -10 °C y en otros casos 0 °C. La presión de operación máxima del tambor de disolvente recuperado puede ser 100 kPag, en algunos casos 50 kPag y en otros casos 20 kPag; mientras que la presión de operación mínima del tambor de disolvente recuperado puede ser 0,1 kPag, en algunos casos 0,5 kPag y en otros casos 1 kPag. Mediante

la línea de entrada de la bomba 38 y la línea de salida de la bomba 40, la bomba 39 bombea el disolvente recuperado hasta una columna de destilación a través de la línea FL1.

Una realización de esta invención se muestra en la Figura 2.

5 En la Figura 2, el disolvente 51, el etileno 52 y la  $\alpha$ -olefina opcional 53 se combinan para producir la alimentación del reactor RF51, que se inyecta en el reactor 61. El catalizador se inyecta en el reactor 61 a través de la línea 54. Opcionalmente, se puede inyectar hidrógeno en el reactor 61 a través de la línea 55. Cualquier combinación de las seis líneas que alimentan al reactor 61 (líneas 51 a 55 y línea RF51) puede o no calentarse o enfriarse.

10 El proceso continuo de polimerización en solución en la Figura 2 muestra un ejemplo no limitante de dos reactores, el reactor 61 y el reactor 62. La cantidad de reactores no es particularmente importante para el éxito de esta invención, con la condición de que haya al menos un reactor. Las alimentaciones recientes se inyectan en el reactor 62. El disolvente 56, el etileno 57 y la  $\alpha$ -olefina opcional 58 se combinan para producir la alimentación del reactor RF52, que se inyecta en el reactor 62. El catalizador se inyecta en el reactor 62 a través de la línea 59. El catalizador inyectado en el reactor 62 puede ser el mismo o diferente del catalizador inyectado en el reactor 61. Opcionalmente, se puede inyectar hidrógeno en el reactor 62 a través de la línea 60. Cualquier combinación de las seis líneas que alimentan al reactor 62 (líneas 56 a 60 y línea RF52) puede o no calentarse o enfriarse.

20 Los reactores continuos de polimerización en solución 61 y 62, mostrados en la Figura 2, pueden operar en un intervalo relativamente amplio de temperaturas y presiones. Por ejemplo, el límite superior de temperatura del reactor puede ser 300 °C, en algunos casos 280 °C, y en otros casos 260 °C; y el límite inferior de temperatura del reactor puede ser 80 °C, en algunos casos 100 °C, y en otros casos 125 °C. Normalmente, el reactor 62 (el segundo reactor) opera a una temperatura ligeramente superior a la del reactor 61; por ejemplo, el reactor 62 es normalmente 5 °C a 25 °C más caliente que el reactor 61. El tiempo de permanencia en el reactor es normalmente inferior a 15 minutos, en algunos casos, inferior a 10 minutos y en otros casos, inferior a 5 minutos. La presión de operación de los reactores 61 y 62 puede oscilar en un intervalo amplio. Por ejemplo, el límite superior en la presión del reactor puede ser 45 MPag, en algunos casos 30 MPag, y en otros casos 20 MPag; y el límite inferior en la presión del reactor puede ser 3 MPag, en algunos casos 5 MPag, y en otros casos 7 MPag.

30 Los reactores continuos de polimerización en solución 61 y 62, mostrados en la Figura 2, producen la corriente 63 que contiene un polímero de etileno en una solución en fase líquida única, u opcionalmente, en algunas circunstancias de operación, una solución en dos fases líquidas. La corriente 63 también puede contener etileno, catalizador activo, catalizador desactivado,  $\alpha$ -olefina opcional, hidrógeno opcional e impurezas de productos finales ligeros en el caso de estar presentes.

35 Un tanque 64 contiene un desactivador del catalizador. Ejemplos no limitantes de los contenidos del tanque 64 incluyen: (100 %) desactivador del catalizador neto, una solución de desactivador del catalizador en un disolvente, y; una suspensión de desactivador del catalizador en un líquido. Ejemplos no limitantes de disolventes y líquidos adecuados incluyen alcanos C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub> lineales o ramificados. La forma en la que se añade el desactivador del catalizador no es particularmente importante para el éxito de esta invención. Una vez añadido, el desactivador del catalizador detiene sustancialmente la reacción de polimerización, cambiando el catalizador activo a una forma inactiva. Los desactivadores del catalizador se conocen bien en la técnica, ejemplos no limitantes incluyen: aminas; sales de metal alcalino o alcalinotérreo de ácidos carboxílicos; agua; hidrotalcitas; alcoholes, y; ácidos carboxílicos. En general, el desactivador del catalizador se añade en la cantidad mínima requerida para desactivar sustancialmente el catalizador e interrumpir la reacción de polimerización. Una cantidad mínima de desactivador del catalizador minimiza el coste y minimiza la cantidad de desactivador del catalizador no reaccionado presente en las corrientes del proceso.

50 La cantidad de reactores no es particularmente importante para el éxito de esta invención. Además, la forma o diseño de los reactores no es particularmente importante; por ejemplo, se pueden usar recipientes esféricos, cilíndricos o de tipo tanque no agitados o agitados, así como reactores de bucle recirculantes o reactores tubulares. Una realización adicional incluye la adición de uno o más reactores tubulares después del segundo reactor 62 mostrado en la Figura 2, como se describe en la patente de los Estados Unidos 8.101.693, concedida el 24 de enero de 2012 a Van Asseldonk et al., cedida a NOVA Chemicals (International) S.A., es decir, la corriente 63 fluiría en el o los reactores tubulares y la corriente que sale del o de los reactores tubulares se desactivará formando la corriente 65.

60 El hecho de añadir el desactivador del catalizador a la corriente 63 produce una solución de reactor desactivada, la corriente 65. La corriente 65 pasa a través del dispositivo de bajada de presión 66, el intercambiador de calor 67, el dispositivo de bajada de presión 68, formando una solución de reactor desactivada 69 de presión inferior y temperatura superior que se introduce en un primer separador de V/L 70. Antes de introducirse en el primer separador de V/L, la solución de reactor desactivada 69 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 introducirse en el primer separador de V/L podría ser 150 °C, en algunos casos 200 °C y en otros casos 220 °C. Antes de introducirse en el primer separador de V/L, la solución de reactor desactivada 69 puede tener una



presión máxima de 40 MPag, en algunos casos 25 MPag, y en otros casos 15 MPag; mientras que la presión mínima podría ser 1,5 MPag, en algunos casos 5 MPag, y en otros casos 6 MPag.

5 En el primer separador de V/L 70, se forman dos corrientes: una primera corriente inferior 74, compuesta por un disolvente rico en polímero de etileno, etileno, catalizador desactivado y  $\alpha$ -olefina opcional, y; una primera corriente gaseosa de cabeza 71 compuesta por etileno, disolvente, oligómeros,  $\alpha$ -olefinas opcionales, hidrógeno opcional e impurezas de productos finales ligeros en el caso de estar presentes. El primer separador de V/L 70 puede operar en un intervalo relativamente amplio de temperaturas y presiones. Por ejemplo, la temperatura de operación máxima del primer separador de V/L puede ser 300 °C, en algunos casos 285 °C, y en otros casos 270 °C; mientras que la temperatura de operación mínima del primer separador de V/L puede ser 100 °C, en algunos casos 140 °C y en otros casos 170 °C. La presión de operación máxima del primer separador de V/L puede ser 20 MPag, en algunos casos 10 MPag, y en otros casos 5 MPag; mientras que la presión de operación mínima del primer separador de V/L puede ser 1 MPag, en algunos casos 2 MPag, y en otros casos 3 MPag.

15 En la Figura 2, el 100 % de la primera corriente gaseosa de cabeza 71 pasa a través de la válvula de control de presión 72 y se envía la columna de destilación a través de la línea 73.

20 La primera corriente inferior 74 pasa a través de la válvula de control de nivel 75 y se introduce en un segundo separador de V/L 76. En el segundo separador de V/L se forman dos corrientes: una segunda corriente inferior 77 que comprende un polímero de etileno, disolvente, etileno, catalizador desactivado y  $\alpha$ -olefinas opcionales; y una segunda corriente gaseosa de cabeza 79 compuesta esencialmente por disolvente, etileno,  $\alpha$ -olefinas opcionales, etileno e impurezas en el caso de estar presentes. El segundo separador de V/L 76 puede operar en un intervalo relativamente amplio de temperaturas y presiones. Por ejemplo, la temperatura de operación máxima del segundo separador de V/L puede ser 300 °C, en algunos casos 250 °C, y en otros casos 200 °C; mientras que la temperatura de operación mínima del segundo separador de V/L puede ser 100 °C, en algunos casos 125 °C y en otros casos 150 °C. La presión de operación máxima del segundo separador de V/L puede ser 1000 kPag, en algunos casos 900 kPag y en otros casos 800 kPag; mientras que la presión de operación mínima del segundo separador de V/L puede ser 10 kPag, en algunos casos 20 kPag y en otros casos 30 kPag.

30 La segunda corriente inferior 77 fluye en un tercer separador de V/L 78. El tercer separador de V/L puede operar en un intervalo relativamente amplio de temperaturas y presiones. Por ejemplo, la temperatura de operación máxima del tercer separador de V/L puede ser 300 °C, en algunos casos 250 °C, y en otros casos 200 °C; mientras que la temperatura de operación mínima del tercer separador de V/L puede ser 100 °C, en algunos casos 125 °C y en otros casos 150 °C. La presión de operación máxima del tercer separador de V/L puede ser 500 kPag, en algunos casos 150 kPag y en otros casos 100 kPag; mientras que la presión de operación mínima del tercer separador de V/L puede ser 1 kPag, en algunos casos 10 kPag y en otros casos 25 kPag. En el tercer separador de V/L se forman dos corrientes: una tercera corriente inferior P2, compuesta esencialmente por un polímero de etileno fundido y un catalizador desactivado, y; una tercera corriente gaseosa de cabeza 81 compuesta por disolvente,  $\alpha$ -olefinas opcionales, etileno e impurezas en el caso de estar presentes.

40 La tercera corriente inferior, P2, continúa hasta la recuperación del polímero. Las operaciones de recuperación de polímeros no son particularmente importantes para el éxito de esta invención. Ejemplos no limitantes de operaciones de recuperación del polímero incluyen una o más bombas de engranajes, una extrusora monohusillo, una extrusora de husillo doble o una extrusora de desvolatilización que fuerza el polímero de etileno fundido a través de un granulador. Una extrusora de desvolatilización se puede utilizar para eliminar pequeñas cantidades de disolvente, etileno y  $\alpha$ -olefina opcional, en el caso de estar presentes. Una vez granulado, el polímero de etileno solidificado se seca opcionalmente y se transporta generalmente hasta un silo de producto.

50 Como se muestra en la Figura 2, la segunda corriente gaseosa de cabeza 79, producida en el segundo separador de V/L 76, y la tercera corriente gaseosa de cabeza 81, producida en el tercer separador de V/L 78, pasan a través de las válvulas de control de presión 80 y 82, respectivamente, y se combinan para formar la corriente 83. La corriente 83 se condensa en el condensador 84 formando una corriente condensada de disolvente recuperado 85. La corriente de disolvente recuperado se recoge en un tambor de disolvente recuperado 86. El tambor de disolvente recuperado se ventila hasta un ensanchamiento a través de la línea de ventilación 87. La temperatura de operación máxima del tambor de disolvente recuperado puede ser 60 °C, en algunos casos 50 °C, y en otros casos 25 °C; mientras que la temperatura de operación mínima del tambor de disolvente recuperado puede ser -25 °C, en algunos casos -10 °C y en otros casos 0 °C. La presión de operación máxima del tambor de disolvente recuperado puede ser 100 kPag, en algunos casos 50 kPag y en otros casos 20 kPag; mientras que la presión de operación mínima del tambor de disolvente recuperado puede ser 0,1 kPag, en algunos casos 0,5 kPag y en otros casos 1 kPag.

60 En el proceso continuo inventivo en solución, cuando el disolvente recuperado sale del tambor de disolvente recuperado, se forma una corriente de disolvente recuperado 88, que se introduce en una bomba de recuperación 89. La corriente de salida de la bomba de recuperación 90 se divide en dos corrientes, FL51 y FL52, usando los controladores de flujo 91 y 92, respectivamente. La corriente FL51 se hace pasar a una columna de destilación; mientras que la corriente FL52 se hace pasar a una columna de purificación.

65

Operacionalmente, el flujo de disolvente recuperado a través de la línea FL52, véase la Figura 2, puede variar del 100 % al 0 %; dados estos dos extremos de operación, los flujos correspondientes a través de la línea FL51 debe ser 0 % y 100 %, respectivamente. Se produce una planta de polimerización con un coste de operación inferior inventiva, cuando aumenta el flujo a través de la línea FL52. Por ejemplo, en algunos casos más del 60 % del disolvente recuperado puede fluir a través de la línea FL52; en otros casos más del 90 % del disolvente recuperado puede fluir a través de la línea FL52, y; en otros casos adicionales más del 99 % del disolvente recuperado puede fluir a través de la línea FL52. Cuando aumenta el flujo de disolvente recuperado a través de la línea FL52, aumentan los ahorros energéticos, reduciendo los costes de operación de la planta continua de polimerización en solución. Además, el aumento del flujo de disolvente recuperado a través de la línea FL52 permite a uno reducir el tamaño y la capacidad de la columna, o columnas, de destilación, reduciendo el coste de capital global de la planta continua de polimerización en solución.

En algunos casos, un flujo de purga pequeño, es decir, no más del 5 % del disolvente recuperado fluye a través de la línea FL51, puede ser ventajoso si las impurezas pesadas se introducen en el proceso y se acumulan en el tambor de disolvente recuperado 86. Dicho flujo de purga permite a uno eliminar las impurezas más pesadas del proceso continuo de polimerización en solución en la columna de destilación. Un ejemplo no limitante de las impurezas más pesadas incluye hidrocarburos C<sub>8</sub> a C<sub>30</sub> lineales o ramificados, saturados o insaturados.

Con la condición de que las impurezas de desactivación del catalizador se eliminen en una etapa de purificación, la cantidad de lechos o columnas de purificación, o la disposición de los lechos o columnas de purificación (en paralelo o en serie) no son particularmente importantes para el éxito de esta invención. Ejemplos no limitantes de impurezas de desactivación incluyen productos oxigenados tales como: agua, ácidos grasos, alcoholes, cetonas, aldehídos. Una realización no limitante de una etapa de purificación incluye las columnas de purificación en paralelo 93a y 93b, tal como se muestra en la Figura 2. Por ejemplo, la columna de purificación 93a podría estar en línea, convirtiendo la corriente FL52 en una corriente de disolvente purificado 94; mientras que la columna de purificación 93b está fuera de línea para la regeneración o sustitución del medio de absorción agotado si no se puede volver a generar. De manera similar, la columna de purificación 93b podría estar en línea, mientras que la columna de purificación 93a está fuera de línea; o ambas columnas de purificación 93a y 93b podrían estar en línea.

Los materiales absorbentes adecuados para eliminar los venenos desactivadores del catalizador potenciales se conocen bien por los expertos. Un ejemplo no limitante de un absorbente adecuado para eliminar productos oxigenados es un lecho de absorbente AZ-300 disponible en UOP LLD, Una empresa del grupo Honeywell, 25 East Algonquin Road, Des Plaines, 1L. AZ-300 también es eficaz para eliminar los niveles de trazas de impurezas de cloruro y dióxido de carbono en el caso de estar presentes en la corriente FL52. AZ-300 es una combinación homogénea de alúmina activada modificada y absorbentes de tamiz molecular zeolítico, que se pueden volver a generar usando nitrógeno gaseoso caliente. Un ejemplo no limitante adicional de absorbentes adecuados es un lecho de combinación de AZ-300, en una entrada del lecho, y CG-731 o CG-734, en la salida del lecho. CG-731 y CG-734 están disponibles en UOP LLD, Una empresa del grupo Honeywell, 25 East Algonquin Road, Des Plaines, 1L. Los absorbentes CG-731 y CG-734 son eficaces para eliminar niveles superiores de dióxido de carbono. CG-731 y CG-734 se pueden volver a generar con nitrógeno gaseoso caliente. Un ejemplo no limitante adicional de un absorbente adecuado para eliminar los productos oxigenados es un lecho mezclado de Selexsorb CD y Selexsorb CDO disponible en BASF Corporation, Iselin, NJ, USA. Tanto Selexsorb CD como CDO están compuestos por alúmina activada y se pueden volver a generar usando nitrógeno gaseoso caliente.

Opcionalmente, la corriente de disolvente purificado 94 pasa a través de un dispositivo analítico 95 donde se determina la composición química de la corriente de disolvente purificado. La corriente de disolvente purificado se recoge en un tambor de disolvente purificado 96. Dependiendo de las circunstancias de operación, el tambor de disolvente purificado 96 puede tener una temperatura máxima de 60 °C, en algunos casos 50 °C y en otros casos 25 °C; mientras que la temperatura mínima del tambor de disolvente purificado puede ser -25 °C, en algunos casos -10 °C y en otros casos 0 °C. La presión máxima del tambor del disolvente purificado puede ser 3 MPag, en algunos casos 2 MPag y en otros casos 1 MPag; mientras que la presión mínima del tambor de disolvente purificado puede ser 0,1 MPag, en algunos casos 0,2 MPag, y en otros casos 0,3 MPag.

Como se muestra en la Figura 2, el disolvente en el tambor de disolvente purificado 96 se pasa a través de una bomba de alta presión 97, formando una corriente de disolvente presurizado 98. La corriente de disolvente presurizado 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 disolvente presurizado puede ser -25 °C, en algunos casos -10 °C, y en otros casos 0 °C. La presión máxima de la corriente de disolvente presurizado puede ser 45 MPag, en algunos casos 35 MPag y en otros casos 25 MPag; mientras que la presión mínima de la corriente de disolvente presurizado puede ser 3 MPag, en algunos casos 5 MPag, y en otros casos 7 MPag.

Uno o más de los controladores de flujo se utilizan para distribuir la corriente de disolvente presurizado 98 a uno o más reactores aguas arriba. La figura 2 muestra un ejemplo no limitante de dos reactores aguas arriba, el reactor 61 y el reactor 62. En la Figura 2, del 0 al 100 % de la corriente de disolvente presurizado 98 pasa a través del controlador de flujo 99, formando una corriente de disolvente reciclado RS1 que se inyecta en el primer reactor aguas arriba 61; la corriente de disolvente presurizado restante pasa a través del controlador de flujo 100, formando

la corriente reciclada RS2 que se inyecta en el segundo reactor aguas arriba 62. Una, o ambas, corrientes de disolvente reciclado RS1 y RS2 se pueden calentar o enfriar antes de inyectarse en los reactores aguas arriba 61 y 62, respectivamente. Opcionalmente, las corrientes recicladas RS1 y RS2 pueden fluir controladas según se desee y añadirse a las líneas de alimentación del reactor RF51 y RF52, respectivamente, antes de la inyección en los reactores 61 y 62, respectivamente. Una, o ambas, líneas de alimentación del reactor RF51 y RF52 se pueden calentar o enfriar antes de inyectarse en los reactores aguas arriba 61 y 62, respectivamente.

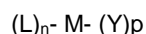
Una realización adicional de esta invención incluye un proceso continuo de polimerización en solución que consiste en dos separadores de vapor/líquido, es decir, se elimina el tercer separador de V/L 78 mostrado en la Figura 2. Esta realización se especifica claramente por los siguientes comentarios y referencias a la Figura 2: a) se elimina el tercer separador de V/L 78 mostrado en la Figura 2; b) esto elimina la tercera corriente gaseosa de cabeza 81, y la válvula de control de presión 82; c) como resultado, la corriente 83 se limita a los contenidos de la segunda corriente gaseosa de cabeza 79, y; d) la segunda corriente inferior 77, producida en el segundo separador de V/L 76, pasa directamente a las operaciones de recuperación del polímero. Esta realización reduce el coste de capital de la planta de polimerización en solución, en primer lugar a través de la eliminación del tercer separador de V/L 78, así como reduce el tamaño y la capacidad de la columna, o columnas, de destilación.

Las realizaciones adicionales de esta invención también incluyen procesos continuos de polimerización en solución compuestos por más de tres separadores de vapor/líquido (V/L). Como un ejemplo no limitante, en el caso de cuatro separadores de V/L, se combinan, condensan, purifican y reciclan las corrientes gaseosas de cabeza desde un segundo, un tercer y un cuarto separador de V/L a los reactores de polimerización aguas arriba; mientras que una cuarta corriente inferior, producida en el cuarto separador de V/L, se envía a una operación de recuperación del polímero.

Los catalizadores adecuados para el uso en la presente invención no están particularmente limitados. La invención se puede usar con cualquier metaloceno o catalizador de sitio único (SSC), catalizador de Ziegler-Natta, catalizador de cromo o cualquier otro catalizador organometálico capaz de polimerizar las olefinas en un proceso en solución. En general, los componentes del catalizador se pueden premezclar en el disolvente de proceso o los componentes del catalizador se pueden alimentar como corrientes separadas a cada reactor. En algunos casos, la premezcla de los componentes del catalizador puede ser deseable para proporcionar un tiempo de reacción para los componentes del catalizador antes de introducirse en la reacción. Dicha técnica de "mezcla en línea" se describe en varias patentes a nombre de DuPont Canada Inc (por ejemplo, la patente de los Estados Unidos n.º 5.589.555, concedida el 31 de diciembre de 1996).

La expresión "catalizador de Ziegler-Natta" se conoce bien por los expertos en la materia y se utiliza en la presente invención para expresar su significado convencional. Los catalizadores de Ziegler-Natta son adecuados para la inyección a través de las líneas 4 y 9 en la Figura 1, o través de las líneas 54 y 59 en la Figura 2. Los sistemas catalizadores de Ziegler-Natta comprenden: al menos un compuesto de metal de transición en el que el metal de transición se selecciona de los grupos 3, 4 o 5 de la Tabla Periódica (usando la nomenclatura IUPAC), ejemplos no limitantes 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 de organoaluminio, que se define por  $(Al(X')_a(OR_2)_b(R_3)_c)$ , donde,  $X'$  es un haluro (preferible cloro),  $OR_2$  es un grupo alcoxi o ariloxi;  $R_3$  es un hidrocarbilo (preferentemente 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 la condición de que,  $a+b+c=3$  y  $b+c=1$ . Como apreciarán los expertos en la materia, los catalizadores convencionales de Ziegler Natta incorporan frecuentemente componentes adicionales. Por ejemplo, una amina o un compuesto de magnesio o un alquilo de magnesio tal como butileilmagnesio y una fuente de haluro (que es normalmente un cloruro, por ejemplo, cloruro de butilo terciario). El catalizador de Ziegler-Natta puede incluir también un donante de electrones, por ejemplo, un éter tal como tetrahidrofurano, etc. Dichos componentes, en el caso de emplearse, se pueden añadir a los otros componentes del catalizador antes de su introducción en el reactor o se pueden añadir directamente al reactor. El catalizador de Ziegler Natta puede también ser "templado" (es decir, tratado con calor) antes de introducirse en el reactor (nuevamente, usando técnicas que son bien conocidas por los expertos en la materia y publicadas en la bibliografía). Hay una larga cantidad de técnicas que describen este catalizador y los componentes y la secuencia de adición pueden variar en intervalos amplios.

Los catalizadores de sitio único también son catalizadores adecuados para la inyección a través de las líneas 4 y 9 en la Figura 1, o a través de las líneas 54 y 59 en la Figura 2. La expresión "catalizador de sitio único" se refiere a un sistema catalizador que produce polímeros de etileno homogéneos; que pueden o no contener ramificación de cadena larga. Hay una gran cantidad de técnicas que describen los sistemas catalizadores de sitio único, un ejemplo no limitante incluye el catalizador de sitio único con ligandos voluminosos de la fórmula:



donde M se selecciona del grupo que consiste en Ti, Zr, y Hf; L es un ligando monoaniónico seleccionado independientemente del grupo que consiste en ligandos tipo ciclopentadienilo, y un ligando heteroatómico voluminoso que contiene no menos de cinco átomos en total (de los cuales, normalmente, al menos el 20 %, preferentemente al menos el 25 % son numéricamente átomos de carbono) y contienen además al menos un heteroátomo seleccionado entre el grupo que consiste en boro, nitrógeno, oxígeno, fósforo, azufre y silicio, dicho

ligando heteroatómico voluminoso uniéndose a M con enlaces sigma o pi; Y se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en ligandos activables; n puede ser de 1 a 3; y p puede ser de 1 a 3, con la condición de que la suma de n+p sea equivalente al estado de valencia de M, y, además, con la condición de que dos ligandos tipo L puedan ser puenteados.

5 Ejemplos no limitantes de grupos puenteantes incluyen grupos puenteantes que contienen al menos un átomo de Grupo 13 a 16, a menudo denominado resto divalente, tal como, pero sin limitación, al menos uno de un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicón, boro, germanio y estaño o una combinación de los mismos. Preferentemente el grupo puenteante contiene un átomo de carbono, silicio o germanio, de la forma más preferible al menos un átomo de silicio o al menos un átomo de carbono. El grupo puenteante puede también contener radicales sustituyentes, incluyendo halógenos.

15 Algunos grupos puenteantes incluyen, pero sin limitación, un radical dialquilo C<sub>1-6</sub> (por ejemplo, un radical alquileo, por ejemplo, un puente etileno), un radical diarilo C<sub>6-10</sub> (por ejemplo, un radical bencilo que tiene dos posiciones de enlace disponibles), radicales de silicio o germanio substituidos por uno o más radicales seleccionados entre el grupo que consiste en radical alquilo C<sub>1-6</sub>, arilo C<sub>6-10</sub>, fosfina o amina que están no substituidos o hasta completamente substituidos por uno o más radicales alquilo C<sub>1-6</sub> o arilo C<sub>6-10</sub>, o un radical hidrocarbilo tal como un radical alquilo C<sub>1-6</sub> o arileno C<sub>6-10</sub> (por ejemplo, radicales arilo divalentes); radicales divalentes de alcóxido C<sub>1-6</sub> (por ejemplo, -CH<sub>2</sub>CHOHCH<sub>2</sub>-) y similares.

20 Ejemplos de las especies de sililo de grupos puenteados son compuestos de dimetilsililo, metilfenilsililo, dietilsililo, etilfenilsililo o difenilsililo. Las especies puenteadas más preferidas son compuestos puenteados de dimetilsililo, dietilsililo y metilfenilsililo.

25 Radicales hidrocarbilo de ejemplo para los grupos puenteados incluyen metileno, etileno, propileno, butileno, fenileno y similares, siendo preferido el metileno.

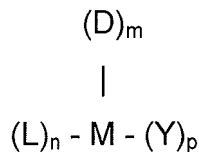
Amidas puenteadas de ejemplo incluyen dimetilamida, dietilamida, metiletilamida, di-t-butilamida, diisopropilamida y similares.

30 El término "ciclopentadienilo", a menudo abreviado como "Cp", se refiere a un anillo de carbono de 5 miembros que tiene un enlace deslocalizado dentro del anillo y enlazado normalmente al sitio del catalizador activo, generalmente un metal (M) de grupo 4 a través de enlaces η<sub>5</sub>. El ligando de ciclopentadienilo puede ser no substituido o hasta completamente substituido con uno o más substituyentes seleccionados del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo C<sub>1-10</sub> en los que los radicales hidrocarbilo son no substituidos o adicionalmente substituidos por uno o más substituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno y un radical alquilo C<sub>1-4</sub>; un átomo de halógeno; un radical alcoxi C<sub>1-8</sub>; un radical arilo o ariloxi C<sub>6-10</sub>; un radical amido que está no substituido o substituido con hasta dos radicales alquilo C<sub>1-8</sub>; un radical fosfido que está no substituido o substituido con hasta dos radicales alquilo C<sub>1-8</sub>; radicales sililo de la fórmula -Si(R)<sub>3</sub> en la que cada R se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi C<sub>1-8</sub>, y radicales arilo o ariloxi C<sub>6-10</sub>; y radicales germanilo de la fórmula -Ge(R)<sub>3</sub> en la que cada R es tal como se ha definido anteriormente.

45 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 están no substituidos o hasta completamente substituidos por uno o más substituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en un átomo de flúor, un átomo de cloro; radicales alquilo C<sub>1-4</sub>; y un radical fenilo o bencilo que está no substituido o substituido por uno o más átomos de flúor.

50 Si ninguno de los ligandos tipo L es un ligando heteroatómico voluminoso entonces el catalizador podría ser un catalizador de bis-Cp (un metalloceno tradicional) o un catalizador de tipo de geometría restringida puenteada o catalizador de tris-Cp.

Si el catalizador contiene uno o más ligandos heteroatómicos voluminosos el catalizador tendría la fórmula:



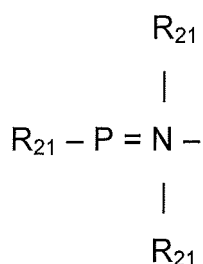
55 en la que M es un metal de transición seleccionado entre el grupo que consiste en Ti, Hf y Zr; D es independientemente un ligando heteroátomo voluminoso (como se describe a continuación); L es un ligando monoaniónico seleccionado entre el grupo que consiste en ligandos tipo ciclopentadienilo; Y se selecciona independientemente entre el 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 equivale al estado de valencia de M, con la condición de que cuando m es 2, D puede ser el mismo o diferentes ligandos heteroatómicos voluminosos.

Por ejemplo, el catalizador puede ser una bis(fosfinimina), o un complejo mixto de fosfinimina y cetimida dicloruro de titanio, circonio o hafnio. Como alternativa, el catalizador podría contener un ligando de fosfinimina o un ligando de cetimida, un ligando tipo "L" (el cual de la forma más preferible es un ligando tipo ciclopentadienilo) y dos ligandos tipo "Y" (los cuales son preferentemente ambos cloruro).

5 Los metales (M) preferidos son del Grupo 4 (especialmente titanio, hafnio o circonio) siendo el titanio el más preferido. En una realización, los catalizadores son complejos metálicos del grupo 4 en su estado de oxidación más elevado.

10 Los ligandos heteroatómicos voluminosos (D) incluyen, pero sin limitación, ligandos de fosfinimina (PI) y ligandos de cetimida (cetimina).

El ligando de fosfinimina (PI) se define por la fórmula:



15 en la que cada  $R_{21}$  se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno;  $C_{1-20}$ , preferentemente los radicales hidrocarbilo  $C_{1-10}$  que están no sustituidos 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 la que cada  $R_{22}$  se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi  $C_{1-8}$ , y radicales arilo o ariloxi  $C_{6-10}$ ; un radical germanilo de la fórmula:  $-Ge-(R_{22})_3$ , en la que  $R_{22}$  es tal como se ha definido anteriormente.

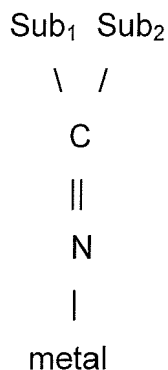
25 Las fosfoniminas preferidas son aquellas en las que cada  $R_{21}$  es un radical hidrocarbilo, preferentemente un radical hidrocarbilo  $C_{1-6}$ .

Los catalizadores de fosfinimina adecuados son complejos organometálicos del Grupo 4 que contienen uno entre un ligando de fosfinimina (como se ha descrito anteriormente) y un ligando tipo L que es un ligando de ciclopentadienilo o un ligando heteroatómico.

30 Tal como se usa en el presente documento, la expresión "ligando de cetimida" se refiere a un ligando que:

- (a) se enlaza al metal de transición por medio de un enlace de nitrógeno-metal;
- (b) tiene un sustituyente único en el átomo de nitrógeno (donde este sustituyente único es un átomo de carbono con enlaces dobles al átomo de N); y
- (c) tiene dos sustituyentes  $Sub_1$  y  $Sub_2$  (descritos a continuación) que se enlazan al átomo de carbono.

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



40 Donde los sustituyentes  $Sub_1$  y  $Sub_2$  pueden ser los mismos o diferentes y se pueden enlazar juntos adicionalmente a través de un grupo puenteante para formar un anillo. Sustituyentes de ejemplo incluyen hidrocarbilos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente 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 ambos hidrocarbilos, especialmente alquilos simples y de la forma más preferible butilo terciario.

5 Los catalizadores de cetimida son complejos organometálicos del Grupo 4 que contienen un ligando de cetimida (tal como se ha descrito anteriormente) y un ligando tipo L que es un ligando tipo ciclopentadienilo o un ligando heteroatómico.

10 La expresión ligando heteroatómico voluminoso (D) no se limita a ligandos de fosfinimina o cetimida e incluye ligandos que contienen al menos un heteroátomo seleccionado entre el grupo que consiste en boro, nitrógeno, oxígeno, fósforo, azufre y silicio. El ligando heteroatómico puede unirse al metal con enlaces sigma o pi. Los ligandos heteroatómicos de ejemplo incluyen ligandos heteroatómicos que contienen silicio, ligandos amido, ligandos alcoxi, ligando heterocíclico de boro y ligandos fosfoles, tal como se describen todos a continuación.

15 Los ligandos heteroatómicos que contienen silicio se definen por la fórmula:  $-(Y)SiR_xR_yR_z$  en la que - indica un enlace al metal de transición e Y es azufre u oxígeno. Los sustituyentes en el átomo de Si, en particular,  $R_x$ ,  $R_y$  y  $R_z$ , se requieren para satisfacer la orbital de enlace 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  $C_{1-2}$  (es decir, metilo o etilo) simplemente porque dichos materiales se sintetizan rápidamente de los materiales disponibles en el comercio.

20 El término "amido" pretende expresar su significado amplio convencional. Por lo tanto, 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.

25 Los términos "alcoxi" y "ariloxi" también pretenden expresar sus significados convencionales. Por lo tanto, estos ligandos se caracterizan por (a) un enlace de oxígeno-metal; y (b) la presencia de un grupo hidrocarbilo enlazado al átomo de oxígeno. El grupo hidrocarbilo puede ser un radical alquilo  $C_{1-10}$  ramificado o cíclico, de cadena lineal o un radical aromático  $C_{6-13}$  donde los radicales están no sustituidos o sustituidos adicionalmente por uno o más radicales alquilo  $C_{1-4}$  (por ejemplo, 2,6 butilfenoxi diterciario).

30 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 contienen también un átomo de nitrógeno en el anillo. Estos ligandos son bien conocidos por los expertos en la materia de la polimerización de olefinas y se describen completamente en la bibliografía (véase, por ejemplo, las patentes de los Estados Unidos 5.637.659; 5.554.775; y las referencias citadas en esos documentos).

35 El término "fosfol" pretende expresar también su significado convencional. Los fosfoles son estructuras de dienilo cíclicas que tienen cuatro átomos de carbono y un átomo de fósforo en el anillo cerrado. El fosfol más simple es  $C_4PH_4$  (que es análogo al ciclopentadieno con un carbono en el anillo sustituido por fósforo). Los ligandos fosfoles pueden ser sustituidos con, por ejemplo, radicales hidrocarbilo  $C_{1-20}$  (que pueden, opcionalmente, contener sustituyentes de halógeno); radicales fosfido; radicales amido; o radicales sililo o alcoxi. Los ligandos fosfoles son bien conocidos por los expertos en la materia de la polimerización de olefinas y se describen como tales en la patente de los Estados Unidos 5.434.116 (Sone, de Tosoh).

45 La presente invención también contempla el uso de catalizadores de cromo que se conocen bien en la técnica. La expresión "catalizadores de cromo" describe los catalizadores de la polimerización de olefinas que comprenden una especie de cromo, tal como cromato de sililo, óxido de cromo o cromoceno en un soporte de óxido metálico tal como sílice o alúmina. Los cocatalizadores adecuados para los catalizadores de cromo, se conocen bien en la técnica, ejemplos no limitantes incluyen compuestos de trialkilaluminio, alquilaluminoxano, dialcoxi alquilaluminio y similares.

### 50 Ejemplo

La presente invención se ilustrará ahora mediante el siguiente ejemplo no limitante. Simulaciones por ordenador de los procesos continuos de polimerización en solución mostrados en las Figuras 1 y 2 se realizaron usando los programas informáticos Aspen Plus v7.1 y v7.2 disponibles en AspenTech. Un segundo programa informático, VLXE, un programa termodinámico basado en Excel de la empresa VLXE, se usó como programa suplementario. El programa Aspen Simulation Workbook de AspenTech se utilizó para programar el intercambio de datos entre Excel y el software de Aspen.

60 Se usaron Aspen Plus y VLXE para modelar una porción del proceso desde la salida del reactor, la corriente 13 en la Figura 1 y la corriente 63 en la Figura 2, a través de las operaciones de destilación y de reciclado del disolvente, pero excluyendo la recuperación del polímero. Muchos datos se recogieron de historiadores de datos de procesos, muestreo de corrientes de procesos y mediciones con instrumentos del campo para obtener el punto de referencia en el modelo Aspen Plus/VLXE con el fin de desarrollar un modelo de caso de base en estado estable que predijera con proximidad las condiciones típicas del proceso para las porciones del proceso modeladas.

65

Para el caso de base, la Figura 1, el consumo energético se calculó sumando la energía consumida por todos los usuarios discretos en la forma de: vapor de baja presión (kW), en lo sucesivo vapor LP; vapor de presión elevada (kW), en lo sucesivo vapor HP, y; Energía (kW). Los usuarios incluían todos los principales consumidores de energía, por ejemplo, intercambiadores de calor, bombas y ventiladores refrigeradores de aire, etc. El modelo de simulación de caso de base, la Figura 1, se modificó después para simular la realización inventiva mostrada en la Figura 2.

Respecto al caso de base mostrado en la Figura 1, la realización inventiva mostrada en la Figura 2 incluye las siguientes etapas adicionales: los controladores de flujo 91 y 92 dividen la corriente de disolvente recuperado 90 en dos corrientes FL51 y FL52, respectivamente; el disolvente recuperado en la línea FL52 pasa a través de una columna de purificación, formando un disolvente purificado que se almacena en un tambor de disolvente purificado 96; el disolvente purificado se hace pasar a través de una bomba de presión elevada 97, formando una corriente de disolvente presurizado 98; el disolvente presurizado pasa a través de los controladores de flujo 99 y 100, y se inyecta en los reactores aguas arriba 61 y 62, respectivamente. Como resultado, el disolvente recuperado que fluye a través de la línea FL52 bordea la o las columnas de destilación intensivas de energía. En cambio, en el caso de base, la Figura 1, 100 % del codisolvente recuperado se envía a una columna de destilación aguas abajo a través de la línea FL1.

Para la realización en la Figura 2, el consumo energético (kW) para cada utilidad (vapor LP, vapor HP y Energía) se calculó sumando la energía consumida por todos los usuarios (intercambiadores de calor, bombas y ventiladores refrigeradores de aire, etc.) y se comparó con la energía consumida en el caso de base de la Figura 1. En la realización inventiva, la Figura 2, el reciclado del disolvente recuperado a los reactores aguas arriba redujo el consumo energético para todos los usuarios, en primer lugar debido al flujo reducido de disolvente recuperado de la operación de destilación aguas abajo a través de la línea FL51. La Tabla 1 resume los ahorros energéticos asociados con la realización mostrada en la Figura 2 o el "Caso de Reciclado", respecto a la Figura 1 o el "Caso de Base".

La Tabla 1 resume los flujos por cada vía (o línea de proceso), como un porcentaje del máximo flujo posible. En la columna Caso de Base de la Tabla 1 el flujo a través de FL1 es 100 %, es decir, el 100 % del disolvente en el tambor de disolvente recuperado 36 se envía a la columna de destilación. En la columna Caso de Reciclado de la Tabla 1, el flujo a través de FL51 es 0 % y el flujo a través de FL52 es 100 %, es decir, el 100 % del disolvente en el tambor de disolvente recuperado 86 se recicla a los reactores de polimerización aguas arriba.

En el Caso de Reciclado de la Tabla 1 (la Figura 2 inventiva), las reducciones energéticas relativas al Caso de Base son las siguientes: el uso del vapor LP se reduce un 30 %, el uso del vapor HP se reduce un 44 % y el uso de Energía se reduce un 13 %. El consumo energético se reduce en primer lugar debido a la carga reducida en la destilación. Este ejemplo de un flujo FL52 del 100 %, o un reciclado del 100 % a los reactores aguas arriba, cuantifica una reducción energética máxima, o ahorros energéticos.

Operacionalmente, en la Figura 2, el flujo de disolvente recuperado a través de la línea FL52 puede oscilar entre el 100 % y el 0 %; dados estos dos extremos de operación, los flujos correspondientes a través de la línea FL51 debe ser 0 % y 100 %, respectivamente. Se obtiene un proceso inventivo de polimerización en solución con un coste de operación más bajo cuando aumenta el flujo a través de la línea FL52. Por ejemplo, en algunos casos más del 60 % del disolvente recuperado puede fluir a través de la línea FL52; en otros casos más del 90 % del disolvente recuperado puede fluir a través de la línea FL52, y; en otros casos adicionales más del 99 % del disolvente recuperado puede fluir a través de la línea FL52. Cuando aumenta el flujo de disolvente recuperado a través de la línea FL52, los ahorros energéticos aumentan, reduciendo los costes de operación de la planta continua de polimerización en solución. Además, el aumento del flujo de disolvente recuperado a través de la línea FL52 permite a uno reducir el tamaño y la capacidad de la columna, o columnas, de destilación, reduciendo el coste de capital global de la planta continua de polimerización en solución.

En algunos casos, un flujo de purga pequeño no superior al 5 % a través de la línea FL51 puede ser ventajoso si las impurezas pesadas se introducen en el proceso y se acumulan en el tambor de disolvente recuperado 86. Dicho flujo de purga permite a uno eliminar las impurezas más pesadas del proceso continuo de polimerización en solución en la columna de destilación. Un ejemplo no limitante de impurezas pesadas incluye hidrocarburos C<sub>8</sub> a C<sub>30</sub> lineales o ramificados, saturados o insaturados.

**TABLA 1**

<b>Simulaciones energéticas del proceso de polimerización en solución; ahorros energéticos debidos al reciclado de disolvente relativo al caso de base</b>			
Figura 1: Caso de Base		Figura 2: Caso de Reciclado	
Flujo de Proceso	Flujo (% de flujo máximo)	Flujo de Proceso	Flujo (% de flujo máximo)
Flujo FL1	100 %	Flujo FL51	0 %
		Flujo FL52	100 %

## ES 2 661 107 T3

		Flujo RS1	0 a 100 %
		Flujo RS2	0 a 100 %
Flujo RF1	100 %	Flujo RF51	< 100 %
Flujo RF2	100 %	Flujo RF52	< 100 %
Ahorros energéticos		Ahorros energéticos	
% de Energía ahorrada (kW)		% de Energía ahorrada (kW)	
Vapor LP	0 %	Vapor LP	30%
Vapor HP	0 %	Vapor HP	44%
Energía	0 %	Energía	13%

### **Aplicabilidad industrial**

5 La aplicabilidad industrial de esta invención es un proceso continuo de polimerización en solución que produce polietilenos en el que se reduce el consumo energético, se reducen los costes de capital y se conservan los recursos.



## REIVINDICACIONES

1. Un proceso continuo y mejorado de polimerización en solución en el que se reduce el consumo energético, que comprende:

- 5 i) inyectar etileno, uno o más disolventes de hidrocarburos alifáticos, un catalizador, opcionalmente una o más  $\alpha$ -olefinas y opcionalmente hidrógeno en uno o más reactores aguas arriba que operan a una temperatura y una presión para producir un polímero de etileno en una solución líquida de fase única, u, opcionalmente, una solución líquida de dos fases;
- 10 ii) inyectar un desactivador del catalizador, aguas abajo de uno o más reactores aguas arriba, en dicha solución líquida de fase única, u, opcionalmente, dicha solución líquida de dos fases, formando una solución de reactor desactivada;
- 15 iii) hacer pasar dicha solución de reactor desactivada a través de un intercambiador de calor para aumentar la temperatura, hacer pasar dicha solución de reactor desactivada a través de un dispositivo de bajada de presión y recoger dicha solución de reactor desactivada en un primer separador de V/L que forma una primera corriente inferior de disolventes ricos en polímero de etileno, etileno, catalizador desactivado y  $\alpha$ -olefinas opcionales y una primera corriente gaseosa de cabeza de etileno, disolvente, oligómeros,  $\alpha$ -olefinas opcionales e hidrógeno opcional.
- 20 iv) hacer pasar dicha primera corriente gaseosa de cabeza a una columna de destilación, y hacer pasar dicha primera corriente inferior a un segundo separador de V/L en el que se forman una segunda corriente gaseosa de cabeza y una segunda corriente inferior; o bien:

25 v-a) hacer pasar dicha segunda corriente inferior, compuesta esencialmente por polímero de etileno fundido y catalizador desactivado, a una operación de recuperación del polímero y condensar dicha segunda corriente gaseosa de cabeza para formar un disolvente recuperado compuesto esencialmente por disolventes, etileno,  $\alpha$ -olefinas opcionales e impurezas, en el caso de estar presentes, y recoger dicho disolvente recuperado en un tambor de disolvente recuperado;

o

30 v-b-1) hacer pasar dicha segunda corriente inferior a un tercer separador de V/L en el que se forman una tercera corriente gaseosa de cabeza y una tercera corriente inferior, hacer pasar dicha tercera corriente inferior, compuesta esencialmente por polímero de etileno fundido y catalizador desactivado, a una operación de recuperación del polímero;

35 v-b-2) combinar y condensar dicha segunda y dicha tercera corrientes gaseosas de cabeza para formar un disolvente recuperado compuesto esencialmente por disolventes, etileno,  $\alpha$ -olefinas opcionales e impurezas, en el caso de estar presentes, y recoger dicho disolvente recuperado en un tambor de disolvente recuperado;

vi) hacer pasar del 0 % al 40 % de dicho disolvente recuperado a dicha columna de destilación y hacer pasar el resto de dicho disolvente recuperado a través de una columna de purificación para eliminar las impurezas, en el caso de estar presentes, formando un disolvente purificado;

40 vii) opcionalmente, hacer pasar dicho disolvente purificado a través de un dispositivo analítico en el que se determina la composición química y recoger dicho disolvente purificado en un tambor de disolvente purificado;

viii) hacer pasar dicho disolvente purificado a través de una bomba de presión elevada formando una corriente de disolvente presurizado e inyectar dicha corriente de disolvente presurizado en dichos uno o más reactores aguas arriba.

45 2. El proceso según la reivindicación 1, en el que dichos uno o más reactores aguas arriba operan a una temperatura de 80 °C a 300 °C y a una presión de 3 MPag a 45 MPag.

50 3. El proceso según la reivindicación 2, en el que antes de entrar en dicho primer separador de V/L, en la etapa iii), la temperatura de dicha solución de reactor desactivada es de 150 °C a 300 °C y la presión de dicha solución de reactor desactivada es de 1,5 MPag a 40 MPag.

55 4. El proceso según la reivindicación 3, en el que dicho primer separador de V/L opera a una temperatura de 100 °C a 300 °C y a una presión de 1 MPag a 20 MPag.

5. El proceso según la reivindicación 4, en el que dicho segundo separador de V/L opera a una temperatura de 100 °C a 300 °C y a una presión de 1 kPag a 1000 kPag.

60 6. El proceso según la reivindicación 5, en el que dicho tercer separador de V/L (en el caso de estar presente) opera a una temperatura de 100 °C a 300 °C y a una presión de 1 kPag a 500 kPag.

7. El proceso según la reivindicación 5 o la reivindicación 6, en el que dicho tambor de disolvente recuperado, en la etapa v), está a una temperatura de -25 °C a 60 °C y a una presión de 0,1 kPag a 100 kPag.

65 8. El proceso según la reivindicación 7, en el que no más del 10 % de dicho disolvente recuperado, producido en la etapa v), se hace pasar a dicha columna de destilación y el resto de dicho disolvente recuperado se hace pasar a

través de dicha columna de purificación.

- 5 9. El proceso según la reivindicación 8, en el que dicho tambor de disolvente purificado, en la etapa vii), opera a una temperatura de -25 °C a 60 °C y a una presión de 0,1 MPag a 3 MPag.
- 10 10. El proceso según la reivindicación 9, en el que dicha corriente de disolvente presurizado, formada en la etapa viii), está a una temperatura de -25 °C a 120 °C y a una presión de 3 MPag a 45 MPag.
- 10 11. El proceso según la reivindicación 10, en el que dichos uno o más disolventes de hidrocarburos alifáticos son alcanos C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub>; en donde dichos disolvente de hidrocarburo son hidrocarburos lineales o ramificados, o una mezcla de hidrocarburos lineales y ramificados; y en donde dichas  $\alpha$ -olefinas opcionales son una o más  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>.
- 15 12. El proceso según la reivindicación 11, en el que del 0 % al 100 % de dicha corriente de disolvente presurizado, formada en la etapa viii), se alimenta a dicho primer reactor aguas arriba y la corriente de disolvente presurizado restante se alimenta a un segundo reactor aguas arriba.
- 20 13. El proceso según la reivindicación 12, en el que dicho catalizador usado para polimerizar dicho etileno y dichas  $\alpha$ -olefinas opcionales es un catalizador heterogéneo.
14. El proceso según la reivindicación 12, en el que dicho catalizador usado para polimerizar dicho etileno y dichas  $\alpha$ -olefinas opcionales es un catalizador homogéneo.
- 25 15. El proceso según la reivindicación 12, en el que a dicho primer reactor aguas arriba se alimentan un catalizador homogéneo o un catalizador heterogéneo y a dicho segundo reactor aguas arriba se alimentan un catalizador homogéneo o un catalizador heterogéneo.

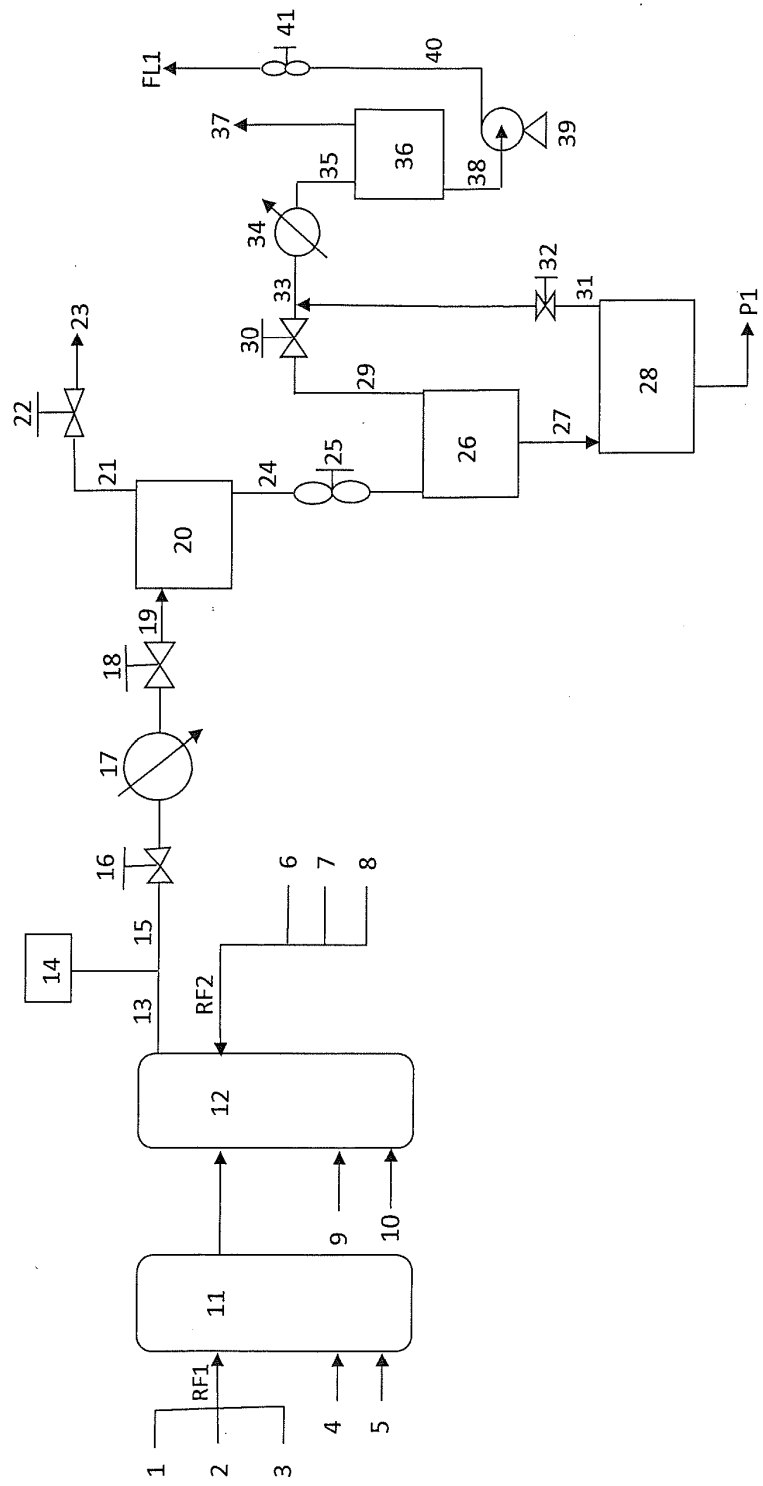


FIGURA 1

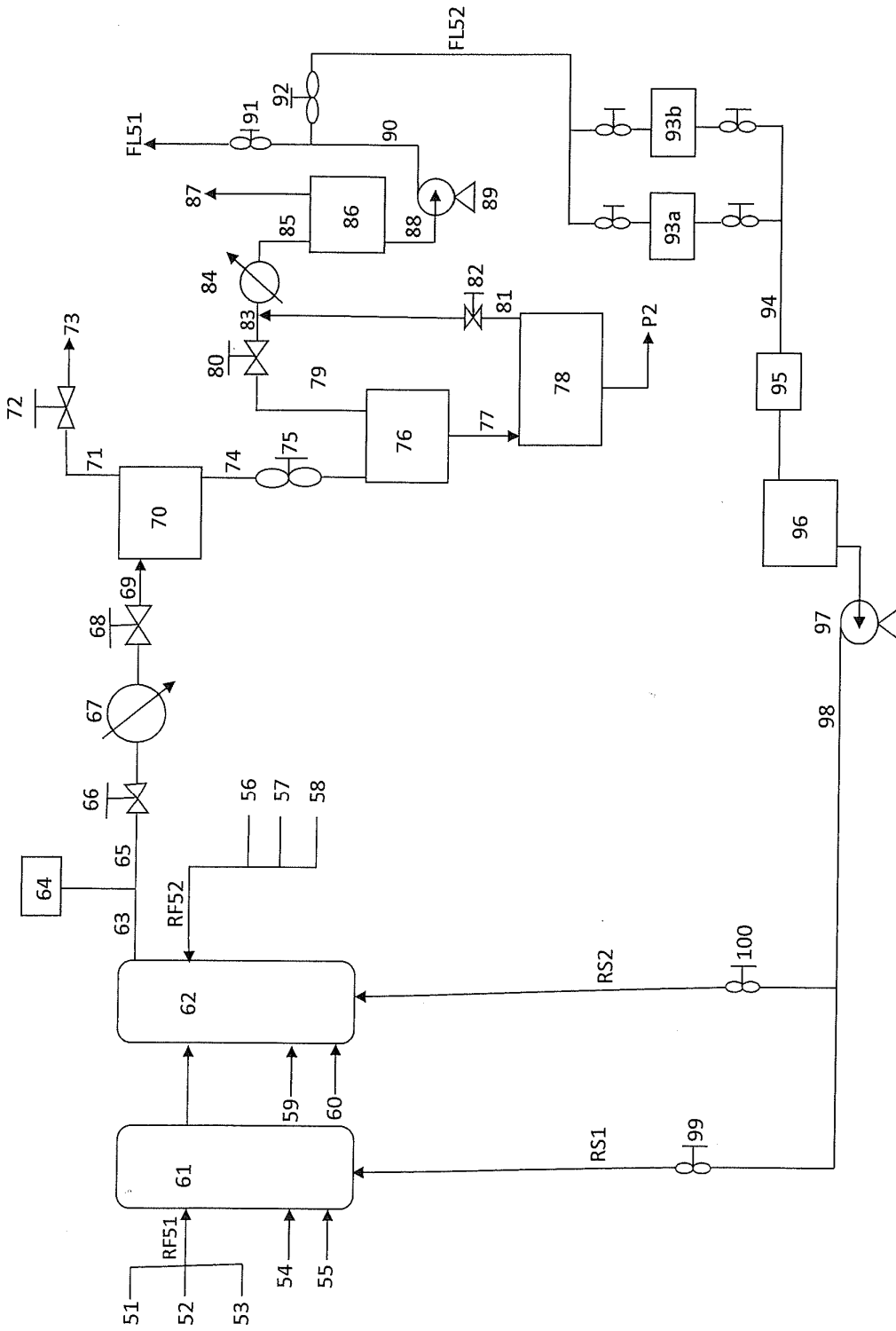


FIGURA 2