

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 893**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 2/01 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2010 PCT/US2010/061099**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.07.2011 WO11087728**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2010 E 10798679 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 2523983**

54 Título: **Procesos y aparato para polimerización continua en disolución**

30 Prioridad:

14.01.2010 US 294871 P

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

18.06.2018

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.
(100.0%)
5200 Bayway Drive
Baytown, TX 77520, US**

72 Inventor/es:

**YEH, RICHARD, C.;
DEVOY, BRUCE, C.;
ESWARAN, VETKAV, R. y
ZHAO, RUI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 672 893 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

Procesos y aparato para polimerización continua en disolución

Campo de la invención

La invención se refiere a procesos y el aparato para la polimerización continua en disolución.

5 Antecedentes de la invención

Los procesos de polimerización continua en disolución implican generalmente la adición de catalizador a una mezcla de monómero y disolvente. La mezcla puede retromezclarse dando un polímero uniforme en un medio esencialmente sin gradientes de concentración. El documento WO 94/00500 (Pannell et al.) describe una polimerización en disolución que usa metaloceno en un reactor en tanque agitado en continuo, que puede estar en una disposición de reactor en serie para hacer una variedad de productos.

El calor de la reacción de polimerización puede absorberse por la mezcla de polimerización, provocando una exoterma. De forma alternativa, o además, el calor de reacción puede eliminarse mediante un sistema de refrigeración, mediante enfriamiento externo de las paredes del recipiente reactor, mediante superficies de intercambio de calor dispuestas de forma interna enfriadas mediante un fluido de intercambio de calor, mediante un intercambiador de calor externo a través del que los contenidos del reactor están circulando continuamente, mediante un condensador elevado que enfría y condensa constantemente vapores que se elevan del reactor, o mediante una combinación de estos medios.

En el curso de la polimerización, típicamente, se consume una cantidad predominante (por encima del 50% en moles del monómero o monómeros) y el polímero formado se disuelve en el disolvente. Cuanto mayor sea la concentración del polímero, mayor será la viscosidad de la mezcla de reacción de polimerización que contiene el polímero, disolvente y componentes sin reaccionar. La mezcla pasa del reactor de polimerización a una sección de acabado en que se separan el polímero, disolvente y monómero sin reaccionar. En el curso del acabado, el disolvente y el monómero sin reaccionar se eliminan progresivamente de la mezcla de polimerización hasta que el polímero pueda formarse en un pellet o bala sólida. El disolvente y monómero separados pueden reciclarse al reactor de polimerización.

Se sabe bien a partir de extensas fuentes bibliográficas que las disoluciones de polímero pueden experimentar separación de fase a la temperatura de disolución crítica inferior, incentivándose la separación de fase mediante mayores temperaturas y/o mediante menores presiones. La disolución de disolventes también influye en las condiciones donde se da la separación de fases.

El fenómeno de separación de fases es en primer lugar una consideración en la selección del disolvente de polimerización. Las conversiones apropiadas de monómero de polimerización, especialmente de los monómeros volátiles, temperaturas y presiones tienen que seleccionarse para condiciones de combinación de polímero/disolvente dadas para evitar la separación de fase indeseada dentro del reactor. Los disolventes tales como hexano pueden necesitar una presión elevada en exceso de 50 bar para evitar condiciones de dos fases para la polimerización de olefinas; disolventes tales como octano pueden mantener las condiciones homogéneas de una fase a menores presiones.

En algunos procesos de polimerización en disolución el fenómeno de separación de fases se explota después de la etapa de reacción para separar el disolvente volátil y los componentes monómeros sin reaccionar por un lado, y el polímero por el otro lado. En ese caso, se incentiva la separación a la temperatura muy por encima de la temperatura de disolución crítica inferior para permitir que el polímero forme una fase concentrada. Algunos artículos anteriores explican que los principios generales de los que estamos enterados son: "A Low-Energy Solvent Separation Method", de T.G. Gutowski et al. en *Polymer Engineering and Science*, marzo de 1983, vol. 23, núm. 4, págs. 230-237; "Lower Critical Solution Temperature Behavior of Ethylene Propylene Copolymers in Multicomponent Solvents" de C.A. Irani et al. en *Journal of Applied Polymer Science* 1986, vol. 31, págs. 1879-1899; "Separating Polymer Solutions with Supercritical Fluids", de Mark A. McHugh et al. en *Macromolecules* 1985, vol. 18, págs. 674-680; "Critical dynamics and phase-separation kinetics in dynamically asymmetric binary fluids: New dynamic universality class for polymer mixtures or dynamic crossover?", de Hajime Tanaka en *The Journal of Chemical Physics* 01 de abril de 1994, vol. 100, edición 7, págs. 5323-5337; "Short Chain Branching Effect on the Cloud Point Pressures of Ethylene Copolymers in Subcritical and Supercritical Propane", de S.J. Han et al. en *Macromolecules* 1998, vol. 31, págs. 2533-2538.

Los documentos US 6.881.800 y US 7.163.989 describen un proceso y un aparato para la polimerización continua en disolución de olefinas que incluyen etileno, propileno y otros comonómeros olefínicos. La reacción de polimerización tiene lugar bajo presión en uno o más reactores de polimerización, y después el efluente del reactor o reactores se trata con un destructor del catalizador y después se calienta en uno o más intercambiadores de calor antes de someterse a una caída de presión que provoca que el efluente se separe en fases en una fase rica en polímero y una fase pobre en polímero. Esas fases se separan, purificándose y reciclándose la fase pobre en polímero para usarse como disolvente. La fase rica en polímero se somete a etapas adicionales de separación y

purificación, incluyendo el paso a través de un desvolatilizador al vacío. Después de la desvolatilización al vacío, el polímero se forma en pellets y/o balas para el almacenaje o transporte. El proceso es adecuado para la fabricación de una gama de diferentes tipos de polímeros.

5 Aunque los catalizadores de metaloceno, de sitio único, tienen una alta actividad; esa actividad a menudo se mantiene bajo condiciones en que ocurriría la separación de fases a temperaturas elevadas. La actividad de polimerización continuada durante la separación de fase puede influir en las características del polímero de forma indeseada.

Se conocen muchos tipos de catalizadores para la polimerización de olefinas, incluyendo catalizador de Ziegler-Natta, catalizadores de cromo y catalizadores de sitio único tal como los metalocenos.

10 Para los propósitos de esta memoria de patente el término "metaloceno" se define en esta memoria por contener uno o más restos ciclopentadienilo en combinación con un metal de transición de la Tabla Periódica de Elementos.

15 El uso de catalizadores de sitio único se asocia con pobre solubilidad en los disolventes no polares, saturados, hidrocarbonados alifáticos, usados para la polimerización en disolución homogénea. Como resultado, puede tener que usarse un disolvente de catalizador aromático, tal como tolueno. Esto a su vez puede complicar la separación del disolvente para evitar que el tolueno se acumule en el reactor, y lleve a la contaminación medioambiental y al gasto de mantenimiento añadido.

20 En algunos procesos en disolución (véase el documento WO 98/02471 Kolthammer) la mezcla polimerizada se seca de forma instantánea en dos etapas, por lo que el disolvente y el monómero sin reaccionar se convierten a una fase vapor. La extracción eficiente del disolvente, etc., necesita bajas presiones de vapor y compresión o condensación en fase de vapor seguido por bombeo para posteriores etapas de separación. El bombeo se usa para transportar el polímero desde las etapas de separación por evaporación instantánea a un extrusor de desvolatilizado final.

El documento US 3.912.698 usa un intercambiador de calor para una corriente de reciclado líquida para permitir un aumento en la capacidad del reactor mientras reduce la contaminación en el contexto de una evaporación instantánea múltiple para eliminar compuestos volátiles.

25 El uso de catalizadores de sitio único está asociado también con la generación de hidrógeno a través de la extracción de beta-hidruro. Dicho hidrógeno, cuando se recicla de vuelta a la alimentación del reactor, puede actuar como un modificador para reducir el peso molecular del polímero. La cantidad de hidrógeno establecido en la polimerización puede tener que aumentarse o disminuirse dependiendo del peso molecular ideal.

30 En algunos procesos de polimerización continua en disolución, especialmente los procesos en que la reacción de polimerización se realiza bajo condiciones adiabáticas, la alimentación se enfría antes de suministrarse al reactor o reactores, aumentando por consiguiente la cantidad de energía calorífica generada por la reacción de polimerización que puede absorberse por la mezcla de reacción sin sobrecalentamiento. El enfriamiento de la alimentación necesita tanto una cantidad significativa de inversión en equipo como un coste de energía mientras se opera. Permanece una necesidad de un aparato y procesos mejorados para enfriar la alimentación.

35 En algunos procesos de polimerización continua en disolución, se usan dos reactores. Para algunos productos, tal como polímeros de monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), el reactor puede operarse en serie. Para otros productos, por ejemplo, copolímeros de propileno-etileno tales como se describen en el documento EP 1003814 es preferible tener dos reactores operando en paralelo. Permanece una necesidad de sistemas reactores mejorados que permitan una producción más eficiente de dichos polímeros.

40 En procesos de polimerización continua en disolución, el efluente del reactor se somete típicamente a una o más etapas de separación en que el disolvente, monómero residual y otros compuestos volátiles tales como hidrógeno se separan del polímero. Generalmente, el disolvente y el monómero se reciclan, quitando permanentemente algunos componentes pesados tales como tolueno (introducido como disolvente de catalizador) y algunos contaminantes de fracción ligera tales como hidrógeno y butano, por ejemplo, enviándolos a una antorcha. La corriente de disolvente reciclado puede contener una pequeña cantidad de polímero, digamos, menos de 0,1% en peso, que puede contaminar los secadores de disolvente, intercambiadores de calor y otro equipo a través del que el disolvente reciclado pasa. Permanece una necesidad de una planta y procesos mejorados para reducir o mitigar los efectos de dicha contaminación.

50 Permanece una necesidad de un proceso continuo en disolución y la planta mejorados que proporcione uno o más de los siguientes beneficios: producir polímero de forma económica a través de una amplia gama de ventanas de operación que incluyen temperaturas de polimerización variables; producir un amplio espectro de polímeros, particularmente polímeros de pesos moleculares promedio, distribuciones de peso molecular y/o contenidos en comonomero que varían ampliamente; permitir la producción de polímeros que tienen pesos moleculares útiles a altas temperaturas (por encima de 150°C); acomodar un amplio intervalo de rendimiento catalítico; reducir el consumo de energía, especialmente en el acabado, y reducir la descarga medioambiental; y reducir o evitar la contaminación en los sistemas de reciclado y purificación mientras se usan catalizadores tipo metaloceno altamente activos con monómero sin reaccionar y temperatura durante los procesos de separación.

Para antecedentes adicionales, véanse también los documentos WO 94/00500 y WO 92/14766.

El documento WO 2007/136494 describe un proceso de polimerización en disolución y el aparato para polimerizar productos EPDM en un disolvente hidrocarbonado en que se bombea una alimentación que comprende un disolvente a una alta presión de por ejemplo 34,5 bar y la alimentación se pasa después a un intercambiador de calor antes de entrar en el reactor.

Compendio de la invención

La invención proporciona una planta para la polimerización continua en disolución de uno o más monómeros en un disolvente por ejemplo, un disolvente hidrocarbonado. En un aspecto, la planta comprende una bomba de alta presión y al menos un intercambiador de calor corriente abajo de la bomba. En otro aspecto una alimentación se enfría mediante tres intercambiadores de calor que se refrigeran por medio de un compresor de tres etapas común. En otro aspecto, la planta comprende un reactor principal y un reactor secundario dispuesto para operar en paralelo, en que la relación de volumen del reactor principal al reactor secundario está en el intervalo de 60:40 a 95:5. En otro aspecto, se proporciona un método para descontaminar un intercambiador de calor en que el nivel de refrigerante líquido en el intercambiador de calor se disminuye temporalmente.

Descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra una disposición esquemática de una planta y un flujo de proceso de un proceso de polimerización de olefina conocido;

La Figura 2 muestra una disposición de eliminación de hidrógeno para la planta de la Figura 1;

La Figura 3 muestra esquemáticamente una disposición de mezcla y enfriamiento de la alimentación en una planta que tiene un reactor principal y uno secundario según una realización de la invención;

La Figura 4 muestra esquemáticamente un compresor de tres etapas para suministrar refrigerante a los intercambiadores de calor refrigerados de acuerdo con una realización de la invención; y

Las Figuras 5a-c muestran además una vista esquemática de la disposición de tubos en un intercambiador de calor de 4 pasos que pueden descontaminarse de acuerdo con el método de la invención.

Descripción detallada de las realizaciones ilustrativas

En un primer aspecto de la(s) invención(ones) descrita(s) en esta memoria es una planta para la polimerización continua en disolución de una alimentación que comprende uno o más monómeros de olefina y un disolvente, comprendiendo la planta: un reactor, medios de mezcla para mezclar uno o más monómeros de olefina y un disolvente por ejemplo, disolvente hidrocarbonado, para producir una alimentación para el reactor, una bomba para comprimir la alimentación a una presión de al menos 20 bar, preferiblemente al menos 50 bar, preferiblemente al menos 75 bar, opcionalmente al menos 100 bar, y un sistema de enfriamiento para enfriar la alimentación antes de entrar en el reactor que comprende al menos dos intercambiadores de calor en donde al menos uno de los intercambiadores de calor está corriente abajo de la bomba.

Los intercambiadores de calor se enfrían opcionalmente con agua de refrigeración y están conectados a un suministro de agua de refrigeración. Opcionalmente, al menos uno de los intercambiadores de calor está refrigerado. Opcionalmente, al menos un intercambiador de calor corriente abajo de la bomba está refrigerado. Opcionalmente, cada uno de los intercambiadores de calor para enfriar la alimentación está refrigerado.

El disolvente es un disolvente hidrocarbonado convencional o un disolvente no hidrocarbonado convencional. Preferiblemente, el disolvente es un disolvente hidrocarbonado. Más preferiblemente, el disolvente es isohexano o hexanos mezclados. Aún más preferiblemente, el disolvente es isohexano.

En un segundo aspecto, se proporciona un proceso de polimerización continua en disolución en que una alimentación que comprende uno o más monómeros de olefina y un disolvente se presuriza mediante una bomba a una presión de al menos 20 bar, preferiblemente al menos 50 bar, preferiblemente al menos 75 bar, opcionalmente al menos 100 bar y después se enfría en al menos un intercambiador de calor situado corriente abajo de la bomba, antes de polimerizarse en un reactor corriente abajo del al menos un intercambiador de calor. En una realización, la alimentación se enfría por al menos un intercambiador de calor refrigerado por debajo de una temperatura inferior a -10°C , y después se presuriza mediante una bomba a una presión de al menos 20 bar, preferiblemente al menos 75 bar, se enfría entonces más en un intercambiador de calor refrigerado adicionalmente, opcionalmente a una temperatura de -10°C a -42°C , opcionalmente de -10°C a -40°C , opcionalmente de -10°C a -35°C , antes de polimerizarse en un reactor corriente abajo del intercambiador de calor refrigerado adicionalmente.

En plantas y procesos conocidos para la polimerización continua en disolución de olefinas los intercambiadores de calor refrigerados opcionalmente, (los intercambiadores de calor refrigerados se conocen también como enfriadores), están todos corriente arriba de la bomba. En la planta y el proceso según el primer y segundo aspectos de la invención, al menos el intercambiador de calor final está corriente abajo de la bomba. De forma ventajosa, un

intercambiador de calor está corriente abajo de la bomba y el(los) otro(s) intercambiador(es) de calor está o están corriente arriba de la bomba.

- 5 En la planta y el proceso según el primer y segundo aspectos de la invención la bomba está corriente arriba del al menos el intercambiador de calor final y por lo tanto la subida de temperatura provocada por la acción de la bomba en la alimentación, que puede estar en la región de 3°C o más, puede hacerse frente por el intercambiador de calor refrigerado corriente abajo de la bomba. Por ejemplo, usando propileno como un refrigerante, la menor temperatura que puede alcanzarse en un intercambiador de calor refrigerado sin reducir la presión del propileno por debajo de la presión atmosférica es aproximadamente -41,7°C. En una disposición donde la bomba está corriente abajo del
- 10 intercambiador de calor refrigerado final la menor temperatura de alimentación practicable a la entrada del reactor sería por lo tanto de aproximadamente -38°C a -39°C, asumiendo que la bomba aumentó la temperatura de la alimentación en aproximadamente 3°C. En la planta y el aparato de la invención sin embargo, el intercambiador de calor final está corriente abajo de la bomba, y por tanto puede reducir la temperatura de la alimentación que entra al reactor a una temperatura todavía menor, digamos -41°C, permitiendo así un aumento en la producción de polímero en el reactor.
- 15 En una realización, al menos uno de los intercambiadores de calor se enfría con agua de refrigeración. El enfriamiento con agua de refrigeración normal es el método menos caro de alcanzar el enfriamiento de la alimentación del reactor, entendiendo el enfriamiento del disolvente o los monómeros o una combinación de monómero y disolvente, antes de enfriarse a temperaturas más bajas usando intercambiadores de calor refrigerados.
- 20 En aún otra realización, al menos uno de los intercambiadores de calor es un enfriador con ventilación forzada en donde la alimentación del reactor, entendiendo el disolvente o los monómeros o una combinación de monómero y disolvente, intercambia calor con el aire ambiental que se fuerza sobre una batería o más de tubos aleateados. Este método es especialmente útil cuando el agua de refrigeración es escasa o la humedad es tan alta como para hacer a las torres de refrigeración esencialmente ineficaces.
- 25 En una realización, el al menos un intercambiador de calor corriente abajo de la bomba se enfría con agua de refrigeración o aire. En esa realización, la posición del al menos un intercambiador de calor corriente abajo de la bomba permite que la alimentación se enfríe a una temperatura que se aproxima a la del agua de refrigeración o aire.
- 30 En una realización, el sistema de refrigeración para enfriar la alimentación comprende tres intercambiadores de calor refrigerados, uno de los cuales está corriente abajo de la bomba de alta presión.
- El(los) intercambiador(es) de calor corriente abajo de la bomba será(n) capaz(capaces) de operar a presiones de la alimentación corriente abajo de la bomba, por ejemplo, son capaces de operar a presiones de 75 bar o más, opcionalmente 80 bar o más, preferiblemente 90 bar o más, más preferiblemente 95 bar o más, y en algunos casos 120 bar o más.
- 35 El al menos un intercambiador de calor refrigerado corriente abajo de la bomba es opcionalmente un intercambiador de calor de tubo y coraza en que los tubos tienen opcionalmente un diámetro externo de 1,91 cm (3/4 de pulgada). La alimentación fluirá a través de los tubos, que están en virtud de su diámetro relativamente estrecho, y paredes gruesas, mejor adaptados a manejar altas presiones que los tubos de 2,54 cm (1 pulgada). Los tubos estándar están disponibles con varios espesores de pared para cualquier diámetro externo de tubo dado, siendo la elección de
- 40 espesor de pared proporcional con la presión que el tubo necesita aguantar.
- La bomba puede ser cualquier bomba o compresor o combinación de bombas y compresores adecuados para comprimir la alimentación a la presión necesaria. La bomba puede ser una combinación de una o más bombas, y donde hay más de una bomba las referencias en esta memoria a la bomba deberían entenderse que se refieren a la que está más corriente abajo de las bombas antes del reactor, a menos que otro significado esté claro a partir del
- 45 contexto. En una realización, la bomba es una bomba centrífuga multi-etapa.
- Opcionalmente, el proceso es un proceso adiabático continuo en disolución. Opcionalmente, la bomba eleva la alimentación a una presión de 80 bar o más, opcionalmente 90 bar o más, preferiblemente 95 bar o más, y en algunos casos 120 bar o más.
- 50 Opcionalmente, el al menos un intercambiador de calor corriente abajo de la bomba reduce la temperatura de la alimentación a una temperatura en el intervalo de 50°C a 20°C, preferiblemente en el intervalo de 30°C a 0°C, más preferiblemente en el intervalo de 0°C a -30°C, y en algunos casos más preferiblemente de -38°C a -41°C. En el caso donde el intercambiador de calor esté refrigerado puede usarse cualquier refrigerante adecuado. Opcionalmente, el refrigerante es propileno y se suministra a los intercambiadores de calor refrigerados mediante un compresor multi-etapa.
- 55 Opcionalmente, la alimentación aumenta en temperatura en al menos 1°C, opcionalmente al menos 2°C, opcionalmente al menos 3°C, y en algunos casos al menos 10°C mientras pasa a través de la bomba.

En una realización, la planta tiene dos reactores, un reactor principal y un reactor secundario dispuesto para operar en serie o en paralelo. Opcionalmente, el suministro de alimentación a cada reactor tiene su propia bomba e incluye al menos un intercambiador de calor refrigerado opcionalmente situado corriente abajo de la respectiva bomba. En una realización, el suministro de alimentación a un reactor tiene un intercambiador de calor enfriado con agua de refrigeración situado corriente arriba de la bomba mientras que el suministro de alimentación al segundo reactor tiene un intercambiador de calor enfriado por agua de refrigeración situado corriente abajo de la bomba. En una realización, el sistema de refrigeración para la alimentación a un reactor tiene un intercambiador de calor enfriado por agua de refrigeración y un intercambiador de calor refrigerado situado corriente abajo de la bomba y el sistema de refrigeración para el otro reactor tiene solo un intercambiador de calor enfriado por agua de refrigeración situado corriente arriba de la bomba, es decir, sin intercambiador de calor corriente abajo de la bomba.

En una realización, la planta comprende a) un reactor principal y una tubería de alimentación principal para suministrar una alimentación principal al reactor principal que comprende una primera bomba para comprimir la alimentación principal a al menos 75 bar, primer y segundo intercambiadores de calor refrigerados dispuestos corriente arriba de la primera bomba y corriente abajo de los medios de mezcla de alimentación, y un tercer intercambiador de calor refrigerado situado corriente abajo de la primera bomba y corriente arriba del reactor principal; y b) un reactor secundario y una tubería de alimentación secundaria para suministrar una alimentación secundaria a un reactor secundario que comprende una segunda bomba para comprimir la alimentación secundaria a una presión de al menos 75 bar, un cuarto intercambiador de calor refrigerado situado corriente arriba de la segunda bomba y corriente abajo de los medios de mezcla de alimentación, y un quinto intercambiador de calor refrigerado situado corriente abajo de la segunda bomba y corriente arriba del reactor secundario.

En otra realización, la planta comprende una primera bomba común para elevar la presión de una mezcla de disolvente y disolvente reciclado con monómeros disueltos residuales a una presión de aproximadamente 25 bar o más seguido por un intercambiador de calor enfriado con agua para enfriar esta mezcla a una temperatura de 45°C o menos y después seguido por un lecho que contiene desecantes para eliminar cualquier humedad u otros venenos catalíticos. La corriente se separa entonces en una primera corriente destinada para el reactor principal y una segunda corriente destinada para el reactor secundario. Se proporcionan medios para mezclar monómeros adicionales a la proporción requerida para cada reactor en su respectiva corriente de disolventes para dar una primera alimentación y una segunda alimentación. La primera alimentación para el reactor principal se bombea adicionalmente hasta una presión adecuada para entrar al reactor principal, por ejemplo de 120 bar o más, que puede dar por resultado una elevación de temperatura de aproximadamente 15°C, por ejemplo de 39°C a 55°C y después se enfría primero con un intercambiador de agua de enfriamiento a una temperatura de no más de 45°C, preferiblemente no más de 40°C y después se enfría adicionalmente con un intercambiador de calor refrigerado a una temperatura de no más de 35°C, preferiblemente no más de 30°C, y más preferiblemente no más de 20°C antes de entrar en el reactor principal. La segunda alimentación para el reactor secundario se enfría primero en un intercambiador de calor con agua de refrigeración como el refrigerante a una temperatura de no más de 40°C, preferiblemente no más de 30°C, y después se eleva a la presión requerida para entrar al reactor, por ejemplo 120 bar o más, cuya etapa puede dar por resultado en el calentamiento de la alimentación en aproximadamente 5°C a una temperatura en el intervalo de 40°C a 45°C. La elección de disposición del intercambiador de calor antes de la bomba permite a la segunda alimentación contener una mayor concentración de monómeros hidrocarbonados ligeros, que de otra forma podría tener una presión de vapor combinada por encima del punto de ebullición, lo que podría ser perjudicial para la operación de la bomba de alimentación del reactor.

En un tercer aspecto, se proporciona una planta para la polimerización continua en disolución de una alimentación que comprende uno o más monómeros de olefina y un disolvente, comprendiendo la planta: un reactor, medios de mezcla para mezclar uno o más monómeros de olefina con un disolvente para proporcionar una alimentación para el reactor, una o más bombas para bombear la alimentación al reactor y para comprimir la alimentación a la presión de polimerización deseada, y un aparato de refrigeración para enfriar la alimentación corriente abajo de los medios de mezcla y antes de entrar en el reactor que comprende: un primer intercambiador de calor, un segundo intercambiador de calor y un tercer intercambiador de calor, un compresor de tres etapas común que tiene una salida que comunica con un tambor acumulador por medio de un condensador, un primer puerto de succión que comunica opcionalmente con un primer tambor de succión, un segundo puerto de succión que comunica opcionalmente con un segundo tambor de succión, y un tercer puerto de succión que comunica opcionalmente con un tercer tambor de succión, y conductos para el suministro de refrigerante desde el tambor acumulador al primer intercambiador de calor y conductos para la vuelta de refrigerante desde el primer intercambiador de calor al primer puerto de succión o primer tambor de succión, si está presente, conductos para el suministro de refrigerante desde el primer puerto de succión o primer tambor de succión, si está presente, al segundo intercambiador de calor y conductos para la vuelta del refrigerante desde el segundo intercambiador de calor al segundo puerto de succión o segundo tambor de succión, si está presente, y conductos para el suministro de refrigerante desde el segundo puerto de succión o segundo tambor de succión, si está presente, al tercer intercambiador de calor y conductos para la vuelta de refrigerante desde el tercer intercambiador de calor al tercer puerto de succión o tercer tambor de succión, si está presente.

En un cuarto aspecto, se proporciona un proceso de polimerización continua en disolución que comprende preparar una alimentación que comprende uno o más monómeros de olefina y un disolvente, pasar la alimentación a través de un primer intercambiador de calor, un segundo intercambio de calor y un tercer intercambiador de calor,

suministrándose a cada uno del primer, segundo y tercer intercambiador de calor con un refrigerante mediante un compresor de tres etapas común, estando el suministro de refrigerante al tercer intercambiador de calor a una temperatura de menos de -30°C , combinar la alimentación con un catalizador para producir un polímero, y separar el polímero del disolvente y del monómero residual.

5 La planta y el proceso del tercer y cuarto aspectos de la invención implican el suministro del refrigerante desde un compresor de tres etapas al primer, segundo y tercer intercambiadores de calor que enfrían una alimentación para la reacción de polimerización continua en disolución. Los inventores han encontrado que usar tres etapas de compresión proporciona una planta y proceso eficientes y efectivos que tienen costes de operación reducidos mientras que evita la complejidad indebida.

10 Opcionalmente, el compresor de tres etapas también suministra refrigerante a otros intercambiadores de calor en la planta, por ejemplo, un intercambiador de calor para enfriar el agua de peletización, o para enfriar aire en un secador de lecho fluido o una cinta transportadora neumática.

Opcionalmente, cada uno del primer, segundo y tercer intercambiadores de calor comprende una pluralidad de tubos a través de los que pasa la alimentación y que están dispuestos en una coraza para contener el refrigerante.

15 Opcionalmente, el primer y segundo intercambiadores de calor tienen tubos de diámetro externo de 25,4 mm (1 pulgada). Opcionalmente, el tercer intercambiador de calor tiene tubos de diámetro externo de 19,1 mm (3/4 de pulgada). Opcionalmente, el primer y segundo intercambiadores de calor son intercambiadores de calor hervidores de cuatro pasos. Opcionalmente, el primer, segundo y tercer intercambiadores de calor se proporciona cada uno con una válvula de control de tres vías que permite al menos que una parte de la alimentación se desvíe al respectivo intercambiador de calor. Opcionalmente, la planta también comprende un reactor secundario y el aparato de refrigeración comprende un cuarto y quinto intercambiadores de calor que están dispuestos para enfriar la alimentación al reactor secundario, comprendiendo además el aparato de refrigeración conductos para el suministro de refrigerante desde el primer puerto de succión o primer tambor de succión, si está presente, al cuarto intercambiador de calor y conductos para la vuelta del refrigerante al segundo puerto de succión o segundo tambor de succión, si está presente, y conductos para el suministro de refrigerante desde el segundo puerto de succión o segundo tambor de succión, si está presente, al quinto intercambiador de calor y conductos para la vuelta de refrigerante desde el quinto intercambiador de calor al tercer puerto de succión o tercer tambor de succión, si está presente.

20 Opcionalmente, la planta comprende una bomba secundaria para comprimir la alimentación al reactor secundario a una presión de al menos 20 bar, opcionalmente al menos 75 bar y opcionalmente la bomba secundaria se sitúa entre el cuarto y quinto intercambiadores de calor. Opcionalmente, una bomba para comprimir la alimentación a una presión de al menos 20 bar, opcionalmente al menos 75 bar está situada entre el segundo y tercer intercambiadores de calor.

30 Puede usarse cualquier refrigerante adecuado. En una realización favorecida, el aparato de refrigeración contiene propileno como refrigerante. Opcionalmente, el refrigerante en el tambor acumulador está a una presión en el intervalo de 10 a 25 barg. Preferiblemente, están presentes el primer, segundo y tercer tambores de succión. Opcionalmente, el refrigerante en el primer puerto o tambor de succión, si está presente, está a una presión en el intervalo de 4 a 8 barg. Opcionalmente, el refrigerante en el segundo puerto o tambor de succión, si está presente, está a una presión de 1 barg a 4 barg. Opcionalmente, el refrigerante en el tercer puerto o tambor de succión, si está presente, está a una presión de 1,1 barg a 2 barg. Opcionalmente, la polimerización continua en disolución es una polimerización adiabática continua en disolución.

35 En un quinto aspecto, se proporciona una planta para la polimerización continua en disolución de uno o más monómeros de olefina, comprendiendo la planta: un reactor principal y un reactor secundario dispuesto para operar en paralelo, estando la relación del volumen interno del reactor principal al volumen interno del reactor secundario en el intervalo de 60:40 a 95:5, medios de suministro de alimentación principal para suministrar una alimentación principal que comprende uno o más monómeros de olefina en un disolvente, al reactor principal, y uno o más aparatos de suministro de catalizador principal para suministrar un catalizador de polimerización al reactor principal, para formar una mezcla de reacción de polimerización que contiene polímero principal en ella; medios de suministro de alimentación secundaria para suministrar una alimentación secundaria que comprende uno o más monómeros de olefina en un disolvente al reactor secundario, y un aparato de suministro de catalizador secundario para suministrar un catalizador de polimerización secundario al reactor secundario, para formar una mezcla de reacción de polimerización que contiene polímero secundaria en ella; medios para combinar las mezclas de reacción de polimerización que contienen polímero principal y secundaria corriente abajo de los reactores principal y secundario para formar una mezcla de reacción de polimerización combinada, y medios (uno o más) para aislar el polímero desde la mezcla de reacción de polimerización combinada.

55 En un sexto aspecto, se proporciona un proceso para la polimerización continua en disolución de monómeros de olefina que comprende: suministrar a un reactor principal una alimentación principal que comprende uno o más monómeros de olefina en un disolvente, y catalizador principal, formando así una mezcla de reacción de polimerización que contiene polímero principal, suministrar a un reactor secundario una alimentación secundaria que

comprende uno o más monómeros de olefina en un disolvente, y un catalizador secundario formando así una mezcla de reacción de polimerización que contiene polímero secundaria, combinar las mezclas de reacción de polimerización que contienen polímero principal y secundaria corriente abajo de los reactores principal y secundario para formar una mezcla de polimerización que contiene polímero combinada, y aislar el polímero de la mezcla de reacción de polimerización que contiene polímero combinada, en que la relación del volumen interno del reactor principal al volumen interno del reactor secundario está en el intervalo de 60:40 a 95:5, opcionalmente de 65:35 a 90:10, opcionalmente de 70:30 a 90:10.

En plantas convencionales diseñadas para operar principalmente con dos reactores en serie, ha sido convencional el usar reactores de igual tamaño. Sin embargo, cuando se usan en configuración en paralelo para hacer una mezcla de dos polímeros diferentes que tenga un componente principal y un componente minoritario, tal como mezcla 90:10, se ha encontrado que el tiempo de residencia de la reacción en el reactor secundario tiene que ser relativamente largo, lo que hace a ese reactor difícil de controlar y muy lento para responder a cambios en las condiciones. En contraste, la presente invención proporciona en los aspectos quinto y sexto una disposición de reactor en que un reactor (el reactor principal) es mayor que el otro (el reactor secundario). Esa disposición tiene la ventaja de que cuando se usan como reactores paralelos para preparar, digamos, una mezcla 90:10 en peso de dos copolímeros diferentes, el componente minoritario puede prepararse en el reactor secundario y el tiempo de residencia de la reacción en el reactor secundario puede mantenerse a un nivel manejable. Por ejemplo, el tiempo de residencia en el reactor principal puede ser de aproximadamente 10 minutos y en el reactor secundario 30 minutos, mientras que para reactores de igual tamaño los tiempos de residencia serían aproximadamente 10 y 90 minutos respectivamente, lo que haría difícil el control del reactor secundario. Además, el pequeño tamaño del reactor secundario permite una reducción en el coste de construcción de la planta, mientras que el mayor reactor principal está disponible para hacer productos poliméricos de único componente.

Opcionalmente, la relación del volumen del reactor principal al volumen del reactor secundario está en el intervalo de 65:35 a 90:10, opcionalmente de 70:30 a 90:10. Opcionalmente, la planta es adecuada para la polimerización adiabática continua en disolución de monómeros de olefina. Opcionalmente, los reactores principal y secundario son reactores de tanque agitados de forma continua. Opcionalmente, el tiempo de residencia de la mezcla de reacción de polimerización que contiene polímero principal en el reactor principal está en el intervalo de 3 minutos a 90 minutos, por ejemplo, en el intervalo de 3 minutos a 30 minutos. Opcionalmente, el tiempo de residencia de la mezcla secundaria de reacción de polimerización que contiene polímero en el reactor secundario está en el intervalo de 3 minutos a 90 minutos, por ejemplo, en el intervalo de 5 a 30 minutos. Opcionalmente, la polimerización continua en disolución se realiza bajo condiciones adiabáticas. Opcionalmente, el polímero aislado de la mezcla de polimerización que contiene polímero combinada es un polímero que tiene una dureza Shore A de no más de 60, opcionalmente no más de 50. Opcionalmente, el polímero aislado de la mezcla de polimerización que contiene polímero combinada es un polímero que tiene un punto de ablandamiento Vicat A de no más de 60°C, opcionalmente no más de 40°C, opcionalmente no más de 30°C.

La planta del quinto aspecto de la invención puede usarse para hacer polímeros de un componente usando solo uno de los reactores. Por ejemplo, la planta del quinto aspecto puede usarse en un proceso en que solo se usa un único reactor y la alimentación comprende una mezcla de etileno y buteno y el catalizador es un catalizador de metaloceno quirral de manera que en el reactor se forma un copolímero de etileno y buteno que tiene una densidad de aproximadamente 0,85 a aproximadamente 0,91 de secuencias de etileno, y un contenido en buteno de aproximadamente 10% en peso a 50% en peso. Preferiblemente, sin embargo, se usa para hacer mezclas poliméricas de dos componentes. Los reactores pueden usarse en serie o paralelo, preferiblemente en paralelo. La mezcla polimérica puede ser, por ejemplo, una mezcla como se describe en el documento EP 1 003 814.

En una realización, la alimentación principal comprende una mezcla de etileno y propileno y el catalizador secundario es un catalizador de metaloceno quirral de manera que en el reactor principal se forma un copolímero de etileno y propileno que tiene cristalinidad de aproximadamente 2% a aproximadamente 65% de secuencias de polipropileno isotáctico, un contenido en propileno de aproximadamente 75% en peso a 90% en peso y un punto de fusión de 25°C a 105°C, y la alimentación secundaria comprende propileno o una mezcla de propileno y uno o más monómeros seleccionados de un grupo que consiste en alfa-olefinas C2 o C4 a C10 y la mezcla de reacción de polimerización que contiene polímero secundaria comprende un polímero de polipropileno esencialmente isotáctico que contiene al menos aproximadamente 90% en peso de propileno polimerizado y un punto de fusión mayor que aproximadamente 110°C. Dichas mezclas poliméricas se usan en la gama Vistamaxx de productos disponibles de ExxonMobil.

Opcionalmente, la relación de velocidad de producción de polímero en el reactor principal a la velocidad de producción de polímero en el reactor secundario está en el intervalo de 60:40 a 95:5, opcionalmente de 65:35 a 90:10, opcionalmente de 70:30 a 90:10.

En un séptimo aspecto, se proporciona una planta para la polimerización continua en disolución de una alimentación que comprende uno o más monómeros de olefina y un disolvente, comprendiendo la planta: un reactor, medios de mezcla de alimentación para preparar una alimentación que comprende uno o más monómeros de olefina en un disolvente, y medios para suministrar al reactor la alimentación y un catalizador para formar en él una mezcla de reactor que contiene polímero, corriente abajo del reactor, medios de separación para separar el polímero desde el

monómero sin reaccionar y el disolvente, y aparato de reciclado para reciclar el disolvente de vuelta a través de los medios de mezcla de alimentación y al reactor que incluye al menos un intercambiador de calor que tiene una serie superior de tubos dispuestos horizontalmente y una serie inferior de tubos dispuestos horizontalmente por debajo de la serie superior, estando tanto la serie superior como la inferior encerradas en una coraza que tiene una entrada y una salida para un refrigerante líquido, y en que el disolvente fluye primero a través de la serie superior de tubos y después a través de la serie inferior de tubos, estando provista la entrada con una válvula para reducir o evitar el flujo de refrigerante en la coraza de manera que, en el uso, el nivel de refrigerante en la coraza puede disminuirse para exponer la serie superior de los tubos.

En un octavo aspecto, se proporciona un método de descontaminación de un intercambiador de calor en una planta para la polimerización continua en disolución de uno o más monómeros de olefina en que una alimentación que comprende uno o más monómeros de olefina en un disolvente, se polimeriza para proporcionar una mezcla de reacción de polimerización que contiene polímero del que se separan el disolvente y el monómero residual, reciclándose el disolvente a través de un aparato de reciclado que incluye un intercambiador de calor para enfriarlo antes de reutilizarlo, en que el intercambiador de calor tiene una serie de tubos dispuestos horizontalmente superior y una serie de tubos dispuestos horizontalmente inferior encerrados en una coraza que contiene refrigerante líquido y el disolvente pasa primero a través de la serie superior de tubos y después a través de la serie inferior de tubos, incluyendo el método las etapas de pasar el disolvente a través de las series superior e inferior de tubos del intercambiador de calor con el refrigerante líquido en la coraza que cubre las series tanto superior como inferior de tubos y, cuando se desea descontaminar el intercambiador de calor, disminuir el nivel de refrigerante líquido en la coraza para exponer la serie de tubos superior de manera que la temperatura del disolvente en la serie superior de tubos aumenta.

En plantas y procesos para la polimerización continua en disolución de olefinas, el disolvente y el monómero residual se recicla típicamente de nuevo al principio del proceso a través de una variedad de aparatos de purificación y procesado que incluye al menos un intercambiador de calor para reducir la temperatura del fluido reciclado. Sin embargo, el disolvente, que comprende típicamente una pequeña cantidad de monómero residual, también incluye habitualmente una pequeña cantidad, por ejemplo, menos de 0,1% en peso de polímero. El polímero puede estar presente por una variedad de razones. En plantas que tienen un separador de fase líquida en que el efluente del reactor se separa en dos fases líquidas, la fase pobre en polímero se recicla típicamente de vuelta al comienzo del proceso. Esa fase pobre en polímero comprende típicamente una pequeña cantidad de polímero como se menciona anteriormente. En plantas en que la separación se realiza usando una serie de recipientes de evaporación rápida de manera que el disolvente y el monómero residual se extraen como una fase vapor, las altas velocidades del tambor de evaporación rápida pueden dar por resultado cantidades traza de polímero que entran en el disolvente reciclado. Esa traza de polímero presente en la corriente de reciclado puede provocar contaminación del equipo en el aparato de reciclado. Por ejemplo, el aparato de reciclado comprenderá típicamente uno o más lechos secadores para la purificación de la corriente de reciclado y esos lechos secadores pueden contaminarse por el polímero residual. La contaminación también surge en los intercambiadores de calor refrigerados que se usan para enfriar el disolvente reciclado y la alimentación antes de la entrada de la alimentación en la disposición del reactor. En la planta y el proceso del séptimo y octavo aspectos de la invención, la contaminación del intercambiador de calor se resuelve usando un intercambiador de calor que tiene una serie superior de tubos dispuestos horizontalmente y una serie inferior de tubos dispuestos horizontalmente dispuestos por debajo de la serie superior con la corriente de reciclado de disolvente (y opcionalmente monómero residual) que pasa primero a través de la serie superior y en la serie inferior. Como la corriente de reciclado pasa primero a través de la serie superior, la contaminación por trazas de polímero presente en el disolvente de reciclado se dará preferentemente en la serie superior de tubos. Cuando se desea descontaminar el intercambiador de calor, por ejemplo, por la caída de presión a través del intercambiador de calor se eleva a un nivel predeterminado, el suministro de refrigerante a la coraza se reduce o se corta totalmente de manera que el nivel de refrigerante en la coraza disminuye para exponer la serie superior de tubos. Esa serie superior de tubos no se enfría entonces más de forma tan eficaz por el refrigerante y en consecuencia se eleva la temperatura de la serie superior de tubos y el líquido en ellos. Esta subida en la temperatura provoca que el polímero depositado en esos tubos se disuelva de nuevo en el disolvente reciclado descontaminando así el intercambiador de calor. Una vez que la contaminación se ha eliminado sustancialmente o totalmente el suministro del refrigerante en la coraza puede volverse a su nivel normal de manera que la serie superior de tubos se sumerge una vez más en refrigerante y la eficiencia del intercambiador de calor se restaura.

Durante la reducción temporal del nivel de refrigerante en la coraza del intercambiador de calor, el nivel del refrigerante se reducirá típicamente en la máxima cantidad posible sin provocar exageradamente una elevación inaceptable en la temperatura de la alimentación que entra en la disposición del reactor. Puede ser posible por lo tanto para el nivel de refrigerante caer por debajo de parte o toda la serie inferior de tubos también.

Cuando el intercambiador de calor se está descontaminando, la temperatura del disolvente que pasa a través del intercambiador de calor se elevará por encima de su nivel normal, que puede provocar una elevación en la temperatura de cualquier secador o lechos de purificación corriente abajo. Por ejemplo, los lechos de purificación pueden elevarse en temperatura en alrededor 5°C a 30°C, provocando así también que el polímero que contamina esos lechos se disuelva también. De esta forma, los lechos de purificación pueden también descontaminarse al mismo tiempo que el intercambiador de calor.

El intercambiador de calor puede ser de cualquier configuración adecuada. Los tubos pueden pasar rectos a través la coraza, es decir, pueden entrar por un extremo de la coraza y extenderse a través de toda la longitud de la coraza, saliendo de la coraza en el otro extremo. Sin embargo, en una realización preferida los tubos son tubos en U que tienen una entrada y una salida en el mismo extremo de la coraza. En una realización preferida, el intercambiador de calor es un intercambiador de calor de cuatro pasos, es decir, el líquido de reciclado que comprende disolvente (y opcionalmente monómero residual) viaja a lo largo de la longitud de la coraza cuatro veces. Por ejemplo, cuando el intercambiador de calor es un intercambiador de calor de tubo en U de cuatro pasos, el líquido de reciclado entrará por la serie superior de tubos y viajará hacia abajo por los tubos en U en una dirección y después volverá de nuevo y después entrará en la serie inferior de tubos y viajará una vez más hacia abajo la longitud de los tubos en U y volverá de nuevo.

Los tubos del intercambiador de calor tienen opcionalmente un diámetro externo de aproximadamente 25,4 mm (1 pulgada), por ejemplo, en el intervalo de 22 a 28 mm. De forma alternativa, los tubos del intercambiador de calor tienen opcionalmente un diámetro externo de 19,05 mm (3/4 de pulgada), por ejemplo, en el intervalo de 17 a 21 mm. Los tubos de 25,4 mm (1 pulgada) son menos económicos en inversión de capital, o eficiencia de transferencia de calor, o coste de operación en comparación con los tubos de 19,05 mm (3/4 de pulgada) y por lo tanto se usan típicamente solo cuando el líquido que fluye a través de los tubos es propenso a provocar contaminación.

El refrigerante puede ser cualquier refrigerante adecuado. Opcionalmente, el refrigerante es propileno.

El nivel del refrigerante líquido en la coraza del intercambiador de calor se disminuye opcionalmente cerrando una entrada de refrigerante líquido en la coraza y dejando que el refrigerante líquido en la coraza hierva. Como se menciona anteriormente, el nivel de refrigerante líquido se reduce opcionalmente hasta que la temperatura de la alimentación que entra en el reactor o reactores alcanza un cierto límite predeterminado. Opcionalmente, el nivel de refrigerante líquido en la coraza se disminuye para exponer tanto la serie superior como la inferior de tubos como se menciona anteriormente. La disminución de refrigerante líquido en la coraza es temporal.

En el contexto del séptimo y octavo aspectos de la invención, el aparato de reciclado para reciclar el disolvente de vuelta a través de los medios de mezcla de alimentación en el reactor o reactores incluye todo el aparato a través del que pasa el disolvente reciclado, que incluye los medios de mezcla de alimentación y los intercambiadores de calor para enfriar la alimentación antes de entrar en el reactor. El aparato puede contener un intercambiador de calor corriente arriba de los medios de mezcla de alimentación además de uno o más intercambiadores de calor corriente abajo de los medios de mezcla de alimentación y corriente arriba del reactor. Preferiblemente, el intercambiador de calor corriente arriba de los medios de mezcla calientes tiene una serie superior de tubos dispuestos horizontalmente y una serie inferior de tubos dispuestos horizontalmente dispuestos por debajo de la serie superior, estando tanto la serie superior como la serie inferior encerradas en una coraza que tiene una entrada y salida para un refrigerante líquido y en que el disolvente fluye primero a través de los tubos de la serie superior y después a través de la serie inferior de tubos, estando la entrada provista con una válvula para reducir o evitar el flujo de refrigerante en la coraza de manera que, en el uso, el nivel del refrigerante en la coraza puede disminuirse para exponer la serie superior de tubos.

Opcionalmente, uno o más de los intercambiadores de calor corriente abajo de los medios de mezcla de alimentación se proporciona también con una serie superior de tubos dispuestos horizontalmente y una serie inferior de tubos dispuestos horizontalmente dispuesta por debajo de la serie superior, estando tanto la serie superior como la inferior encerradas en una coraza que tiene una entrada y una salida para un refrigerante líquido y en que el disolvente fluye primero a través de la serie superior de tubos y después a través de la serie inferior de tubos, estando la entrada provista con una válvula para reducir o evitar el flujo de refrigerante en la coraza de manera que, en el uso, el nivel de refrigerante en la coraza puede disminuirse para exponer la serie superior de tubos.

Opcionalmente, el método del octavo aspecto de la invención se practica en un intercambiador de calor corriente arriba de los medios de mezcla de alimentación. Opcionalmente, el método del octavo aspecto de la invención se practica en uno o más de los intercambiadores de calor corriente abajo de los medios de mezcla de alimentación. Opcionalmente, el disolvente se enfría mediante el intercambiador de calor a una temperatura de entre -39°C y 20°C durante los periodos cuando tanto la serie superior como la inferior de tubos están cubiertas por refrigerante líquido, es decir, durante la operación normal del intercambiador de calor.

Opcionalmente, la planta del séptimo aspecto de la invención comprende un dispositivo de bajada de presión capaz de reducir la presión de la mezcla de reacción que contiene polímero a una presión a la que la mezcla se separa en una fase rica en polímero y una fase líquida pobre en polímero y comprende además medios para separar la fase líquida pobre en polímero de la fase rica en polímero de manera que la fase líquida pobre en polímero puede reciclarse como una corriente de reciclado al aparato de reciclado.

Opcionalmente, en el método del octavo aspecto de la invención, la mezcla de reacción de polimerización que contiene polímero se separa en una fase líquida rica en polímero y una fase líquida pobre en polímero y la fase líquida pobre en polímero se recicla a través del aparato de reciclado.

La planta y los procesos de todos los aspectos de la invención pueden implicar más de un reactor. Donde la planta incluye más de un reactor, es posible, por supuesto, usar solo uno de los reactores para hacer un grado de reactor único y dejar el otro reactor u otros reactores sin usar. En una realización aplicable a todos los aspectos de la invención excepto la sexta, solo se usa un único reactor y la alimentación comprende una mezcla de etileno y buteno y el catalizador es un catalizador de metaloceno quirral de manera que en el reactor se forma un copolímero de etileno y buteno que tiene una densidad de aproximadamente 0,85 g/cm³ a aproximadamente 0,91 g/cm³ de secuencias de etileno, y un contenido en buteno de aproximadamente 10% en peso a 50% en peso.

Se apreciará que los aspectos de la invención mencionados anteriormente pueden practicarse de forma separada o uno o más aspectos de la invención pueden practicarse juntos. Las características opcionales y preferidas de cada aspecto de la invención serán también aspectos opcionales de los demás aspectos de la invención.

El polímero producido en la planta y el proceso en todos los aspectos de la invención es típicamente una poliolefina. Opcionalmente, el polímero contiene un total de al menos 50% en moles de unidades derivadas de etileno o propileno fuera de las unidades totales presentes en el polímero. Opcionalmente, el polímero es un polímero que tiene una dureza Shore A de menos de 60, opcionalmente, menos de 50. Opcionalmente, el polímero es un polímero que tiene un punto de ablandamiento Vicat A de no más de 60°C, opcionalmente no más de 40°C, opcionalmente no más de 30°C. Las referencias en esta memoria al punto de ablandamiento Vicat indica como se mide por la norma ASTM D 1525 Carga 1 (10N) y Velocidad B (120 C/h). El polímero puede ser un producto elastómero de etileno como se define en esta memoria.

“Productos elastómeros de etileno” indicará copolímeros aleatorios producidos en un reactor de metaloceno en disolución que contiene (a) etileno y propileno y opcionalmente dieno, (b) etileno y n-buteno, o (c) etileno y octeno, en los siguientes límites:

(i) para (a), contenido de etileno de al menos 35% en peso, contenido en propileno de 20% en peso a 65% en peso, y opcionalmente contenido en dieno de 1% en peso a 10% en peso; o

(ii) para (b), contenido en etileno de al menos 50% en peso y contenido en n-buteno de más de 10% en peso y con densidad de polímero de menos de 0,905 gramos por centímetro cúbico (g/cm³); o

(iii) para (c) contenido en etileno de al menos 50% en peso y contenido en octeno de más de 15% en peso y con una densidad de polímero de menos de 0,905 gramos por centímetro cúbico (g/cm³).

Los materiales tales como antioxidantes y auxiliares de procesado que se han añadido en las etapas de recuperación y acabado y que permanecen en el producto final después de terminar se considerarán parte del Producto Elastómero de Etileno.

Opcionalmente, el polímero es una mezcla de polímero que comprende a) un primer componente preparado a partir de una mezcla de etileno y propileno en presencia de un catalizador de metaloceno quirral y tiene una cristalinidad de aproximadamente 2 a 65% de secuencias de propileno isotáctico, un contenido en propileno de 75% en peso a 90% en peso y un punto de fusión en el intervalo de 25°C a 105°C, y b) un segundo componente preparado a partir de un propileno o una mezcla de propileno y uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en alfa-olefinas C2 o C4 a C10 que es un polímero de polipropileno sustancialmente isotáctico que contiene al menos 90% en peso de propileno polimerizado y que tiene un punto de fusión de más de 110°C. Opcionalmente, el polímero es un EPDM o un elastómero termoplástico.

Varios aspectos de la invención se describirán ahora en más detalle en el contexto de una planta de polimerización continua en disolución que tiene un separador de fase líquida como la primera etapa de separación corriente abajo del reactor. Debería entenderse, sin embargo, que la invención también es aplicable a plantas y procesos que no tienen separador de fase líquida.

El medio para suministrar una alimentación de uno o más monómeros de olefina en un disolvente puede ser cualquier aparato adecuado aunque incluirá típicamente un conducto para el suministro de cada uno de los monómeros a un conducto de alimentación común, un conducto para el suministro de disolvente reciclado (que contiene a menudo también algún monómero residual), un conducto para el suministro de disolvente fresco y una bomba o bombas para bombear la alimentación al reactor o reactores, y para presurizar la alimentación a la presión deseada.

La disposición del reactor en el primer, segundo y quinto a octavo aspectos de la invención puede ser un único reactor o una pluralidad, preferiblemente dos, reactores dispuestos en serie, u opcionalmente en paralelo. Cada reactor es opcionalmente un reactor de tanque agitado en continuo.

La planta comprende una o más bombas corriente arriba del reactor o reactores para elevar la presión de la alimentación al nivel necesario, por ejemplo, a por encima de 75 bar u 80 bar. Opcionalmente, la tubería de suministro de alimentación al o a cada reactor incluye una bomba, por ejemplo, una bomba centrífuga para elevar la presión del disolvente al nivel necesario (opcionalmente, el disolvente contiene monómero residual reciclado) y bombas separadas, por ejemplo bombas de diafragma, para elevar la presión de cada monómero fresco al nivel

necesario, con el disolvente y los monómeros combinándose corriente abajo de las bombas. Sin embargo, preferiblemente el monómero o monómeros se combinan con el disolvente corriente arriba de la bomba de manera que la alimentación combinada puede elevarse a la presión necesaria mediante una única bomba, evitando así la necesidad de bombas de diafragma separadas para los monómeros. Opcionalmente, la única bomba es una bomba centrífuga. Por supuesto, cuando hay dos reactores, cada reactor está provisto con una bomba separada para elevar la alimentación a ese reactor a la presión necesaria. Esta aproximación tiene ventajas particulares donde el etileno suministrado a la planta está a baja presión porque el etileno disuelve fácilmente en disolventes hidrocarbonados tales como isohexano y n-hexano y por lo tanto este método evita la necesidad de una bomba o bombas o compresores separados para bombear al etileno hasta la presión necesaria. El etileno puede mezclarse en la corriente de disolvente por cualquier medio adecuado. Por ejemplo, el etileno puede rociarse en un conducto que lleva el disolvente. El rociado puede ser por medio de una única salida de rociado o es preferiblemente por medio de dos o más salidas de rociado. Las salidas de rociado deberían situarse lo suficientemente lejos corriente arriba de la bomba, por ejemplo al menos 5, preferiblemente al menos 10 metros corriente arriba de la bomba para que el etileno se disuelva completamente antes de alcanzar la succión de la bomba.

Elevando opcionalmente la presión, por ejemplo, a por encima de 20 bar, u opcionalmente a por encima de 75 u 80 bar cuando se usan más de los monómeros más ligeros se evita la formación de condiciones en dos fases en el reactor o reactores bajo un amplio intervalo de temperatura y condiciones de polimerización. Por tanto una amplia variedad de catalizadores pueden usarse en el proceso. Dicha amplia gama de catalizadores puede usarse para hacer materiales de alto y/o bajo peso molecular promedio bajo condiciones de producción optimizadas. En una realización, puede evitarse el uso de una bomba separada para elevar la presión de la mezcla de polimerización viscosa entre el reactor y el separador de fase líquida, [dichas bombas son mucho más costosas que la bomba de alimentación de baja viscosidad]. La presión de la bomba también va en cascada a través del proceso y combina con la ausencia de vaporización para la etapa de separación del disolvente inicial para reducir las necesidades totales de bombeo durante el acabado. La presión de la bomba hace avanzar la mezcla de polimerización viscosa a los medios de reducción de presión corriente arriba del separador de fase líquida sin permitir la separación de fase antes de los medios de reducción de presión. En una forma preferida de la invención, la presión de la bomba además hace avanzar una o ambas fases separadas a sistemas de fraccionamiento o dispositivos de purificación más corriente abajo tales como dispositivos de separación por evaporación rápida a alta presión o dispositivos de separación por evaporación rápida a baja presión. En una realización alternativa, no hay separación de fase líquida y el aislamiento del polímero se consigue por vaporización de los compuestos volátiles en tanques de evaporación rápida o por otros medios.

Preferiblemente, un destructor de catalizador se añade corriente abajo del reactor o reactores (en el caso de reactores en serie eso significa que el destructor se añade corriente abajo del último reactor de polimerización). Opcionalmente, el destructor de catalizador se añade corriente arriba de una disposición de calentamiento y un separador de fase líquida para suprimir la polimerización adicional de la mezcla de polimerización calentada que experimenta separación, pasándose la fase pobre a través de un aparato de enfriamiento, que puede comprender un intercambiador de integración de calor y un enfriador final, y opcionalmente un secador de vuelta al lado de la entrada de la bomba; sometándose la fase rica en polímero a eliminación de disolvente adicional corriente abajo para obtener un polímero sólido.

La adición del destructor de catalizador permite que la temperatura se aumente sin riesgo de polimerización adicional facilitando así el reciclado directo, después de la eliminación de cualquier excedente de destructor, de disolvente y monómero separados a los medios de suministro de alimentación en el lado de entrada de la bomba. Con el término "directo" se entiende que la fase pobre generalmente no necesita fraccionarse.

Algunos procesos de polimerización continua conocidos utilizan agua como un destructor de catalizador. Sin embargo, los inventores han encontrado que el metanol también actúa como un destructor del catalizador y se cree que reduce la cantidad de contaminación corriente abajo provocada por el polímero residual en el reciclado del disolvente. Cuando se usa metanol, será deseable utilizar un medio de secado en los lechos de secado para el disolvente reciclado que es adecuado para eliminar el metanol. Por ejemplo, los lechos de secado pueden contener una criba molecular de 4 Å. El metanol se inyecta opcionalmente en el efluente de mezcla de polimerización que contiene polímero desde los reactores en una cantidad de 5 a 15 moles de metanol por moles combinados de catalizador y secuestrante. Cuando el metanol se usa el lecho de secado puede contener tanto la criba molecular de 3 Å para eliminar agua y metanol, como la criba molecular de 4 Å para eliminar metanol, y una alúmina tal como alúmina activa CDO200 para la eliminación de otros venenos catalíticos.

En una realización, donde se usa el metanol como un destructor de catalizador, la planta puede contener un sistema de secado de disolvente reciclado que comprende dos lechos secadores separados. El primer lecho contiene opcionalmente una primera etapa que comprende una criba molecular de 4 Å y una segunda etapa que comprende alúmina CDO200 (disponible de BASF). El segundo lecho contiene opcionalmente una primera etapa que contiene una criba molecular de 4 Å y una segunda etapa que contiene alúmina CD. La alúmina CD es más agresiva a ciertas olefinas que la CDO200, pero se cree que tiene una mayor capacidad para la absorción de ciertos venenos catalíticos oxigenados. En el uso, los dos lechos secadores se alternan empleándose un lecho en el secado del disolvente reciclado mientras el otro lecho se regenera usando un flujo de nitrógeno caliente.

El flujo a través de los secadores puede ser hacia arriba o hacia abajo. Preferiblemente, el flujo del disolvente reciclado a través de los secadores es hacia arriba porque el flujo hacia arriba proporciona una distribución de flujo más uniforme y mejora la eficiencia con la que se usa todo el lecho.

5 Preferiblemente, el consumo de energía por polímero unitario producido es bajo, con sistemas sencillos de recuperación del disolvente e integración de energía [tal como intercambiador de integración de calor], que pueden emplearse para minimizar las descargas a la atmósfera y para recuperar el calor del efluente en el separador de fase líquida.

El término "separador de fase líquida" se refiere a un aparato en que una mezcla líquida de fase única se expone a condiciones en que se separa en dos fases líquidas.

10 Preferiblemente el separador de fase líquida se conecta a un tanque de evaporación rápida, dispuesto corriente abajo, que recibe la fase rica en polímero del separador de fase líquida. Preferiblemente el tanque de evaporación rápida opera a una presión suficiente para permitir la alimentación de la fase vapor al sistema de fraccionamiento y purificación sin necesitar un compresor separado, y dicha presión es generalmente de 2 bar manométricos o más. Para acomodar la producción de polímeros con un amplio intervalo de pesos moleculares, esta presión en el tanque de evaporación rápida puede elevarse a un alto nivel, por ejemplo, entre 3 y 10 barg, para ajustar la viscosidad de la disolución para facilitar la alimentación de la disolución polimérica concentrada a la etapa de desvolatilizado final. Por consiguiente la fase volátil eliminada de una fase concentrada opcionalmente se transporta de forma sencilla a una torre de fraccionamiento como un vapor, dispuesta corriente abajo del tanque de evaporación rápida, para la purificación. En las disposiciones de algunas técnicas anteriores donde los disolventes, etc., se extraen bajo una baja presión en la fase vapor, los compuestos volátiles extraídos deben condensarse y pasarse a través de medios de bombeo para posteriores etapas de separación adicional.

25 En una realización la fase pobre se pasa en forma líquida a un medio para eliminar el hidrógeno añadido a o generado durante la polimerización, cuyo medio comprende un medio de poner en contacto un vapor de separación con la fase pobre en una disposición de flujo contracorriente para concentrar el hidrógeno en la fase vapor para la eliminación del reciclado de la fase pobre.

Las corrientes de vapor que contienen disolvente se generan en varias partes de la planta tales como el tanque de evaporación rápida y el desvolatilizador. Estas corrientes se juntan típicamente y se condensan para dar disolvente líquido que después se combina con la fase pobre en polímero procedente del separador de fase líquida para dar una corriente combinada de reciclado de disolvente. Durante la condensación de las corrientes de vapor, se pasan típicamente a través de una torre de purificación de disolvente para quitar el tolueno, que entra en el sistema como un disolvente de catalizador, y monómero pesado tal como octeno o ENB que puede mandarse a almacenaje de reciclado. Donde los monómeros pesados tales como octeno o ENB no se van a usar, la planta incluye opcionalmente un condensador dispuesto inmediatamente corriente arriba de la torre para condensar parcialmente la corriente de vapor. Por ejemplo, aproximadamente el 30% en peso del vapor puede condensarse a líquido. Ese líquido se manda entonces a la torre para separar el tolueno y el restante 70% en peso de vapor no se manda a la torre, permitiendo así que la torre se reduzca de tamaño en comparación con plantas que no comprenden el condensador parcial.

El líquido se alimenta típicamente a la torre por encima de la placa superior.

40 El condensador parcial es opcionalmente un condensador en paralelo alimentado con agua como el refrigerante. La disposición en paralelo asegura que el agua no puede hervir durante situaciones inusuales tal como la puesta en marcha de la planta.

45 La corriente de vapor procedente de la parte superior de la torre de purificación del disolvente se enfría y comprime opcionalmente para formar una corriente mixta de vapor y líquido que se separa en líquido y vapor con el líquido alimentándose a la parte inferior de la torre de fracción ligera y el vapor alimentándose por la parte superior de la torre de fracción ligera. La introducción de estas corrientes como corrientes laterales en una torre de 5 lechos daría una separación más eficiente, pero la introducción por la parte superior y la parte inferior permite que se use una torre de 3 lechos menos cara.

50 Corriente abajo del separador de fase líquida, la fase rica en polímero entra en un tanque de evaporación rápida que opera a una presión tal que el disolvente y el monómero residual se vaporizan para dejar una fase polimérica concentrada. La fase polimérica concentrada puede, por ejemplo, comprender de 70% en peso a 95% en peso de polímero siendo el resto compuestos volátiles tales como disolvente y monómeros residuales. El vapor se separa como una corriente elevada procedente del tanque de evaporación rápida y la fase polimérica concentrada se recoge típicamente en la parte inferior del tanque de evaporación rápida desde donde pasa a través de una salida a un conducto y finalmente fluye a un desvolatilizador al vacío.

55 La planta comprende preferiblemente una bomba tal como una bomba de engranajes para retirar la fase polimérica concentrada del tanque de evaporación rápida y bombearla a la entrada del desvolatilizador.

El término “desvolatilizador al vacío” se refiere a un dispositivo en que la fase polimérica concentrada se expone a un vacío mientras se agita para exponer una nueva área superficial, provocando así que más disolvente residual y monómero se evapore y se extraiga.

5 El nivel de compuestos volátiles (típicamente disolvente residual y monómero), presentes en la fase polimérica concentrada inmediatamente corriente abajo del tanque de evaporación rápida es opcionalmente menor que 30% en peso, preferiblemente menor que 25% en peso, y más preferiblemente menor que 15% en peso. El nivel de compuestos volátiles en el polímero inmediatamente corriente abajo del desvolatilizador es preferiblemente no más de 0,5% en peso, preferiblemente no más de 0,25% en peso, y más preferiblemente no más de 0,1% en peso.

10 La presión en el desvolatilizador al vacío es preferiblemente no más de 500 mm Hg, preferiblemente no más de 55 mm Hg, preferiblemente no más de 30 mm Hg. La temperatura está opcionalmente en el intervalo de 150°C a 270°C.

15 Preferiblemente, el proceso usa un disolvente no polar que no coordina o interfiere de forma significativa como para inhibir la acción catalítica del sistema catalítico. Preferiblemente el proceso usa un disolvente con base de alcano, de baja ebullición, opcionalmente mezclas de alcanos, que pueden ser lineales o ramificadas, tales como las que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, preferiblemente en el intervalo de 5-7 átomos de carbono, opcionalmente en mezcla con otros alcanos de un mayor o menor peso molecular. El disolvente es preferiblemente un hexano.

20 Algunos procesos de polimerización de olefinas continuos conocidos utilizan n-hexano como disolvente. Sin embargo, el n-hexano se asocia con problemas de salud y por lo tanto se prefiere usar isohexano como un disolvente. El isohexano tiene una capacidad calórica ligeramente desfavorable respecto al n-hexano y por lo tanto es necesario usar 1 o 2% más de isohexano en comparación con n-hexano para eliminar una cantidad equivalente de calor de reacción.

El polímero puede derivarse de monómeros que comprenden predominantemente mono-olefinas tales como etileno o propileno u otras alfa-olefinas mayores que tienen de 4 a 10 átomos de carbono.

25 Puede conservarse una energía considerable siempre que la mezcla de polimerización del reactor se caliente a la temperatura antes de alcanzar el separador de forma sucesiva mediante un intercambiador de integración de calor corriente arriba y un intercambiador de calor por agua de refrigeración corriente abajo y siempre que la fase pobre del separador se use para suministrar calor al que está corriente arriba de dichos intercambiadores de calor.

30 Las presiones de trabajo en el proceso de la invención pueden ser de 75 bar o más, 80 bar o más, 90 bar o más, 95 bar o más y especialmente 120 bar o más, o incluso 140 bar o más. El límite de presión superior no está limitado de forma crítica aunque típicamente puede ser 200 bar o menos, preferiblemente 140 bar o menos, o 120 bar o menos. La presión sería suficiente para mantener a la disolución del reactor en una única fase hasta el punto de los medios reductores de presión, y para proporcionar la presión de trabajo necesaria para transportar los fluidos a través de la planta.

35 La temperatura de alimentación puede variar dependiendo de la exoterma disponible y extensión de conversión de monómero deseada para alcanzar la temperatura de polimerización. De forma ventajosa la temperatura de alimentación no es mayor que 40°C, opcionalmente no mayor que 20°C, opcionalmente no mayor que 0°C, opcionalmente no mayor que -20°C y opcionalmente en el intervalo de -20°C a -40°C. La temperatura de polimerización está limitada por el peso molecular deseado, permitiendo la influencia de cualquier hidrógeno añadido. En un proceso de reactor en serie la temperatura en los sucesivos reactores puede elevarse progresivamente en incrementos dependiendo de la naturaleza de la polimerización que tiene lugar en dichos reactores. De forma ventajosa, la temperatura de polimerización para polímeros que comprenden predominantemente unidades derivadas de etileno es al menos 100°C, preferiblemente al menos 150°C o incluso (para materiales de menores pesos moleculares) 200°C o más. La temperatura no debería exceder la temperatura de descomposición de polimerización o la temperatura a la que el catalizador puede sostener la reacción de polimerización.

45 En general la exoterma puede llevar a un diferencial de temperatura entre la temperatura de entrada del reactor de polimerización y la salida de 50 a 220 o hasta 250°C. Por ejemplo, alimentando a menos 40°C y permitiendo a la exoterma elevar la temperatura a 210°C, puede resultar un proceso altamente eficiente para producir polímeros de menor peso molecular. Para polímeros de mayor peso molecular, la elevación de temperatura puede necesitar estar limitada por medio de alimentación aumentada y más caliente y/o menores temperaturas de reactor para evitar la excesiva viscosidad en la disolución del reactor que degradaría el rendimiento de mezcla del reactor, llevando por consiguiente a polímeros no uniformes.

50 De forma alternativa, en algunas realizaciones la temperatura de alimentación puede estar por encima de 0°C, por ejemplo, a temperatura ambiente, por ejemplo, alrededor de 30°C o incluso más. En estas realizaciones, los intercambiadores de calor para el enfriamiento de la alimentación pueden alimentarse con agua de refrigeración, más que refrigerarse, reduciendo así costos. La mayor temperatura del reciclado de disolvente puede evitar también problemas provocados por la contaminación con polímero. Sin embargo un aumento en la temperatura de alimentación dará por resultado una disminución en la cantidad de polímero fabricado en los reactores para cualquier velocidad de alimentación del reactor total dada, para un proceso adiabático.

La concentración de monómero depende del tipo de polímero objetivo y el peso molecular, las conversiones asociadas de monómero a polímero y la temperatura de operación. De forma ventajosa, la presión parcial del monómero debería ser 30% o más de la presión parcial total de los componentes volátiles en los reactores de polimerización; especialmente 40% o más, y preferiblemente no excedería de 80%, 70% o especialmente 60%. La presión parcial total de todos los componentes debería ser menos de 100% de la presión del reactor para evitar la formación de burbujas de vapor. En general, se prefieren mayores presiones parciales de monómero para mejorar la separación de fase líquida en el separador de fase líquida.

En su forma más amplia, la invención puede realizarse con cualquier catalizador adecuado, por ejemplo, un catalizador de Ziegler Natta o un SSC (catalizador de único sitio). Preferiblemente se usa un SSC. Estos generalmente contienen un metal de transición de los Grupos 3 a 10 de la Tabla Periódica; y al menos un ligando secundario que permanece unido al metal de transición durante la polimerización. Preferiblemente el metal de transición se usa en un estado catiónico y se estabiliza mediante un co-catalizador o activador. Se prefieren especialmente los metalocenos del Grupo 4 de la tabla periódica tales como titanio, hafnio o zirconio que se usan en polimerización en el estado catiónico monovalente d^0 y tienen uno o dos ligandos secundarios como se describe en más detalle a continuación. Las características importantes de dichos catalizadores para la polimerización de coordinación son los ligandos capaces de extracción y el ligando en el que puede insertarse el grupo etileno (olefínico).

El catalizador es preferiblemente un catalizador de metal de transición de ligando voluminoso. El ligando voluminoso contiene una multiplicidad de átomos unidos, preferiblemente átomos de carbono, que forman un grupo, que puede ser cíclico con uno o más heteroátomos opcionales. El ligando voluminoso puede ser derivado de ciclopentadienilo tipo metaloceno, que puede ser mono- o polinuclear. Uno o más ligandos voluminosos pueden estar unidos al átomo de metal de transición. Se asume que el ligando voluminoso, según la teoría científica predominante, permanece en posición en el curso de la polimerización para proporcionar un efecto de polimerización homogéneo. Otros ligandos pueden estar unidos o coordinados con el metal de transición, preferiblemente separables mediante un co-catalizador o activador, tal como un grupo saliente hidrocarbilo o halógeno. Se asume que la separación de cualquiera de dichos ligandos lleva a la creación de un sitio de coordinación al que el monómero de olefina puede insertarse en la cadena polimérica. El átomo de metal de transición es un metal de transición de Grupo 4, 5 o 6 de la Tabla Periódica de los Elementos. El átomo de metal de transición es preferiblemente un átomo de Grupo 4.

Los catalizadores de metaloceno pueden usarse con un co-catalizador que puede ser alumoxano preferiblemente metilalumoxano que tiene un grado promedio de oligomerización de 4 a 30 como se determina por osmometría de presión de vapor. El alumoxano puede modificarse para proporcionar solubilidad en alcanos lineales o puede usarse en una lechada pero se usa generalmente a partir de una disolución de tolueno. Dichas disoluciones pueden incluir trialkilaluminio sin reaccionar y la concentración de alumoxano se indica generalmente como moles de Al por litro, cuya figura incluye cualquier trialkilaluminio que no ha reaccionado para formar un oligómero. El alumoxano, cuando se usa como co-catalizador, se usa generalmente en exceso molar, a una relación de moles de 50 o más, preferiblemente 100 o más, y preferiblemente 1000 o menos, preferiblemente 500 o menos, respecto al metal de transición.

El SSC se seleccionaría preferiblemente de entre una amplia gama, de SSC adecuados, para adaptar el tipo de polímero que se hace y la ventana de proceso asociada con él de una manera tal que el polímero se produce bajo las condiciones de proceso a una actividad de al menos 40.000 g de polímero por gramo de SSC (tal como un metaloceno), preferiblemente al menos 60.000 o incluso en exceso de 100.000 g de polímero por gramo de SSC. Permitiendo que los diferentes polímeros se produzcan en diferentes ventanas de operación con una selección de catalizador optimizado, el SSC y cualquier componente de catalizador secundario puede usarse en pequeñas cantidades, usando además opcionalmente pequeñas cantidades de secuestrantes. El destructor puede usarse igualmente en pequeñas cantidades y los diversos métodos rentables pueden introducirse entonces para permitir que el disolvente no polar se recicle y se someta a tratamiento para eliminar los contaminantes polares antes de la reutilización en el(los) reactor(es) de polimerización.

Un metaloceno puede usarse también con un co-catalizador que es un anión no coordinado o débilmente coordinado. El término "anión no coordinante" como se usa en esta memoria incluye aniones débilmente coordinados. La coordinación debería ser suficientemente débil en cualquier caso, como se evidencia por el progreso de la polimerización, para permitir la inserción del componente monómero insaturado. El anión no coordinante puede suministrarse y hacerse reaccionar con el metaloceno en cualquiera de las maneras descritas en la técnica.

El precursor para el anión no coordinante puede usarse con un metaloceno suministrado en un estado de valencia reducido. El precursor puede experimentar una reacción redox. El precursor puede ser un par iónico del que el catión precursor se neutraliza y/o elimina de alguna manera. El catión precursor puede ser una sal de amonio como en los documentos EP 0277003 y EP 0277004. El catión precursor puede ser un derivado de trifenilcarbonio.

El anión no coordinante puede ser un anión con base de elemento no carbono del Grupo 10-14, sustituido con tetraarilo, halogenado, especialmente aquellos que tienen grupos flúor sustituidos por átomos de hidrógeno en los grupos arilo, o en sustituyentes alquilo en esos grupos arilo.

Los complejos de co-catalizador de elemento del Grupo 10-14 efectivos de la invención se derivan, en una realización preferible, de una sal iónica, que comprende un complejo aniónico del elemento del Grupo 10-14 4-coordinado, donde A⁻ puede representarse como:



- 5 Donde M es uno o más metaloide o metal del Grupo 10-14, preferiblemente boro o aluminio, y cada Q es un ligando efectivo para proporcionar efectos electrónicos o estéricos que dejan [(M')Q₁Q₂...Q_n]⁻ adecuado como un anión no coordinante como se entiende en la técnica, o un número suficiente de Q son tal que [(M')Q₁Q₂...Q_n]⁻ como un todo es un anión no coordinante o débilmente coordinante. Sustituyentes Q ejemplares incluyen específicamente grupos arilo fluorados, preferiblemente grupos aril perfluorados, e incluyen grupos Q sustituidos que tienen sustituyentes adicionales a la sustitución del flúor, tal como grupos hidrocarbilo fluorados. Los grupos arilo fluorados preferidos incluyen fenilo, bifenilo, naftilo y derivados de los mismos.

El anión no coordinante puede usarse en cantidades aproximadamente equimolares respecto al componente de metal de transición, tal como al menos 0,25, preferiblemente 0,5, y especialmente 0,8 y como tal no más de 4, preferiblemente 2 y especialmente 1,5.

- 15 Los compuestos de metaloceno representativos pueden tener la fórmula:



- 20 Donde, L^A es un ligando secundario ciclopentadienilo o hetero-ciclopentadienilo sustituido unido por π a M; L^B es un miembro de la clase de ligandos secundarios definidos para L^A, o es J, un ligando secundario heteroátomo unido por σ a M; los ligandos L^A y L^B pueden estar unidos en puente de forma covalente a través de un grupo de unión de elemento del Grupo 14; L^C_i es un ligando no oxidante, neutro, opcional que tiene un enlace dativo con M (i es igual a 0 a 3); M es un metal de transición del Grupo 4 o 5; y D y E son independientemente ligandos lábiles mono-aniónicos, que tiene cada uno un enlace σ con M, que están unidos en puente opcionalmente el uno con el otro o con L^A o L^B. Los ligandos mono-aniónicos se pueden desplazar mediante un activador adecuado para permitir la inserción de un monómero polimerizable o un macro-monómero puede insertarse para la polimerización de 25 coordinación en el sitio de coordinación vacante del componente del metal de transición.

Los compuestos de metal de transición que no son metaloceno representativos útiles como SSC también incluyen tetrabencilzirconio, tetra-bis(trimetilsililmetil)zirconio, oxotris(trimetilsililmetil)vanadio, tetrabencil-hafnio, tetrabencil-titanio, bis(hexametildisilazido)dimetiltitanio, dicloruro de tris(trimetilsililmetil)niobio y dicloruro de tris(trimetilsililmetil)tantalio.

- 30 Los compuestos de metal de transición organometálicos adicionales adecuados como catalizadores de polimerización de olefina de acuerdo con la invención será cualquiera de los Grupos 3-10 que pueden convertirse por extracción del ligando en un catión catalíticamente activo y estabilizarse en ese estado electrónico activo mediante un anión no coordinante o débilmente coordinante suficientemente lábil para desplazarse mediante un monómero olefínicamente insaturado tal como etileno.

- 35 Se prefieren más los metalocenos que son derivados de bisciclopentadienilo de un metal de transición del Grupo 4, preferiblemente zirconio o hafnio, por ejemplo, como se describe en el documento WO9941294. Estos pueden ser ventajosamente derivados que contienen un ligando fluorenilo y un ligando ciclopentadienilo conectados por un único átomo de carbono y silicio, por ejemplo, como se describe en el documento WO 99/45040; y el documento WO 99/45041. Más preferiblemente el anillo Cp no está sustituido y/o el puente contiene sustituyentes alquilo, 40 sustituyentes alquilsililo adecuados para ayudar en la solubilidad en alcano del metaloceno.

- Dow en el documento EP 0418044 describe un compuesto monociclopentadienilo similar que el del documento EP 0416815. Se describen compuestos similares en el documento de ExxonMobil EP 0420436. Sumitomo en el documento WO 97/03992 muestra un catalizador en que una única especie Cp y un fenol están unidos por una unión C o Si, tal como Me₂C(Cp)(3-tBu-5-Me-2-fenoxi)TiCl₂. Nova en el documento WO 2001/05849 describe 45 catalizadores de Cp-fosfinimina, tal como (Cp)((tBu)₃P=N-)TiCl₂.

Otros metalocenos adecuados pueden ser derivados de bisfluorenilo o derivados indenilo que no están en puente que pueden sustituirse en una o más posiciones en el anillo condensado con restos que tienen el efecto de aumentar el peso molecular y permitir así indirectamente la polimerización a mayores temperaturas tal como se describe en los documentos EP 0693506 y EP 0780395.

- 50 Cuando se usan los catalizadores descritos anteriormente, el sistema catalítico total generalmente comprenderá adicionalmente uno o más compuestos organometálicos como secuestrante. Dichos compuestos como se usan en esta solicitud se entiende que incluyen esos compuestos efectivos para eliminar impurezas polares del medio de reacción y para aumentar la actividad catalítica. Las impurezas pueden introducirse inadvertidamente con cualquiera de los componentes de la reacción de polimerización, particularmente con la alimentación de disolvente, monómero 55 y catalizador, y afectan de forma adversa a la actividad y estabilidad del catalizador. Puede dar por resultado la

disminución o incluso la eliminación de actividad catalítica, particularmente cuando precursores aniónicos ionizantes activan el sistema catalítico. Las impurezas, o venenos catalíticos incluyen agua, oxígeno, compuestos orgánicos polares, impurezas metálicas, etc. Preferiblemente se realizan etapas para eliminar estos venenos antes de la introducción de ellos en el recipiente de reacción, por ejemplo, mediante tratamiento químico o cuidadosas técnicas de separación después o durante la síntesis o preparación de los diversos componentes, aunque algunas pequeñas cantidades de compuesto organometálico se usarán aún normalmente en el proceso de polimerización en sí mismo.

Típicamente estos compuestos serán compuestos organometálicos tales como los compuestos organometálicos del Grupo 13 de los documentos US 5.153.157, US 5.241.025 y WO-A-91/09882, WO-A-94/03506, WO-A-93/14132, y de WO 95/07941. Los compuestos ejemplares incluyen trietilaluminio, trietilborano, tri-isobutil-aluminio, tri-n-octilaluminio, metilalumoxano e isobutilalumoxano. El alumoxano además puede usarse en cantidades secuestrantes con otros medios de activación, por ejemplo, metilalumoxano y tri-isobutil-aluminoxano con activadores con base de boro. La cantidad de dichos compuestos a usar con compuestos catalíticos se minimiza durante las reacciones de polimerización a esa cantidad efectiva para mejorar la actividad (y con esa cantidad necesaria para la activación de los compuestos catalíticos si se usa en un papel dual) ya que las cantidades en exceso pueden actuar como venenos catalíticos. Un secuestrante preferido es TNOA, que se introduce preferiblemente puro, en vez de en disolución, para reducir el coste y mejorar la seguridad.

El proceso y la planta usada en el proceso se diseñan como se explica anteriormente para permitir la polimerización de una amplia variedad de tipos de polímero y pesos moleculares. Hablando generalmente los polímeros se derivan de etileno o propileno como el componente dominante (más del 50% en moles). Los polímeros pueden contener preferiblemente de 5 a 40% en moles de comonómero para variar la cristalinidad y flexibilidad. Los comonómeros pueden ser alfa-olefinas (bajo cuyo término se incluyen olefinas cíclicas tales como estireno) que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, tales como etileno (en el caso del polímero que consiste predominantemente en unidades derivadas de propileno) 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno. Las cantidades de dienos tales como hexadieno, vinil-norborneno, etiliden-norborneno (ENB), norbornadieno, etc., pueden incluirse para promover la insaturación y/o la formación de ramas más largas en sí mismas hechas a partir de unidades derivadas de monómero polimerizadas.

En el caso de plastómero, el polímero que puede producirse incluye los siguientes aspectos: preferiblemente el comonómero es una alfa-olefina que tiene de 3 a 15 átomos de carbono, más preferiblemente 4 a 12 átomos de carbono y más preferiblemente 4 a 10 átomos de carbono. El etileno puede polimerizarse con al menos dos comonómeros para formar un terpolímero. El monómero se polimeriza generalmente en una proporción de 70,0-99,99, preferiblemente 70-90 y más preferiblemente 80-95 o 90-95% en moles de etileno con 0,01-30, preferiblemente 3-30 y más preferiblemente 5-20% en moles de comonómero. Para los propósitos de esta memoria de patente la distribución del peso molecular de un polímero puede determinarse con un Cromatógrafo de permeación en gel Waters equipado con 5 columnas de Ultra-estirogel y un detector del índice de refracción. La temperatura de operación del instrumento se ajustó a 145°C, el disolvente de elución fue triclorobenceno, y los estándares de calibrado incluyeron dieciséis poliestirenos de peso molecular conocido de forma precisa, que oscila de un peso molecular de 500 a un peso molecular de 5,2 millones, y un patrón de polietileno, NBS 1475. La distribución de peso molecular de los plastómeros producidos en esta invención se denomina "estrecha" que es decir un M_w/M_n menor que 3, preferiblemente menor que o igual a 2,5. El MI de los polímeros de la invención están generalmente en el intervalo de 0,01 dg/min a 200 dg/min, preferiblemente 0,1 dg/min a 100 dg/min, más preferiblemente 0,2 a 50 dg/min y más preferiblemente menos que 10 dg/min. Las densidades contempladas de los plastómeros están en el intervalo de 0,85 a 0,93 g/cm³, preferiblemente 0,87 a 0,92 g/cm³, más preferiblemente 0,88 a 0,91 g/cm³.

La invención puede estar relacionada especialmente con reacciones de copolimerización que implican la polimerización de uno o más de los monómeros, por ejemplo monómeros de alfa-olefina de etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1,4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno y olefinas cíclicas tales como estireno. Otros monómeros pueden incluir monómeros de vinilo polar, dienos, norborneno, acetileno y aldehído.

En el caso de los elastómeros, el polímero que puede producirse incluye terpolímeros de un etileno- α -olefina-EODE (Elastómero de Etileno-alfa-Olefina-Dieno) de alto peso molecular promedio en peso (M_w) y más de 0,3% en peso de contenido en dieno, preferiblemente más de 2,0% en peso de contenido en dieno. Estos polímeros pueden ser en gran parte amorfos y tienen un calor de fusión bajo o cero. Como se usa en esta memoria el término "EODE" abarca polímeros elastoméricos comprendidos por etileno, una α -olefina y uno o más monómeros dieno no conjugados. El monómero de dieno no conjugado puede ser un dieno hidrocarbonado de cadena lineal, cadena ramificada o cíclico que tiene de 6 a 15 átomos de carbono. Ejemplos de dienos no conjugados adecuados son dienos acíclicos de cadena lineal tales como 1,4-hexadieno y 1,6-octadieno; dienos acíclicos de cadena ramificada tales como 5-metil-1,4-hexadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; 3,7-dimetil-1,7-octadieno e isómeros mixtos de dihidromiriceno y dihidroocineno; dienos alicíclicos de un solo anillo tales como 1,4-ciclohexadieno; y 1,5-ciclododecadieno; y dienos de anillos condensados y con puente, alicíclicos multi-anulares tales como tetrahydroindeno, metil-tetrahydroindeno, dicyclopentadieno; biciclo-1,5-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; alquencil, alquiliden, cicloalquiliden-norbornenos tales como 5-metileno-2-norborneno (MNB); 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexilideno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno y norbornadieno.

De los dienos usados típicamente para preparar EPDM, los dienos particularmente preferidos son, 1,4-hexadieno (HD), 5-etilideno-2-norborneno (ENB), 5-vinilideno-2-norborneno (VNB), 5-metileno-2-norborneno (MNB) y dicitropentadieno (DCPD). Los dienos especialmente preferidos son 5-etilideno-2-norborneno (ENB) y 1,4-hexadieno (HD). Los elastómeros EOD preferidos pueden contener 20% en peso hasta 90% en peso de etileno, más preferiblemente 30% en peso a 85% en peso de etileno, más preferiblemente 35% en peso a 80% en peso de etileno. La alfa-olefina adecuada para usar en la preparación de elastómeros con etileno y dienos son preferiblemente propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-dodeceno. La alfa-olefina se incorpora generalmente en el polímero EODE al 10% en peso a 80% en peso, más preferiblemente a 20% en peso a 65% en peso. Los dienos no conjugados se incorporan generalmente en el EODE a 0,5% en peso a 20% en peso a 35% en peso; más preferiblemente a 1% en peso a 15% en peso, y más preferiblemente a 2% en peso a 12% en peso. Si se desea, más de un dieno puede incorporarse simultáneamente, por ejemplo HD y ENB, con la incorporación de dieno total en los límites especificados anteriormente.

Los elastómeros pueden también estar desprovistos de un dieno y ser un copolímero de dos tipos de monómero. Dichos copolímeros pueden ser elastómeros de alto M_w , baja cristalinidad y baja ceniza. Los copolímeros pueden ser copolímeros de etileno-alfa-olefina (EPC) de alto M_w . Como se usa en esta memoria el término "EPC" indica un copolímero de etileno y una alfa-olefina, no necesariamente propileno, que muestra las propiedades de un elastómero. Las alfa-olefinas adecuadas para usar en la preparación de elastómeros con etileno son preferiblemente alfa-olefinas C_3 - C_{10} . Ejemplos no limitantes ilustrativos de dichas alfa-olefinas son propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-dodeceno. Si se desea, más de una alfa-olefina pueden incorporarse. Los elastómeros EPC pueden contener 20% en peso hasta 90% en peso de etileno, más preferiblemente 30% en peso a 85% en peso de etileno, y más preferiblemente 35% en peso a 80% en peso de etileno.

En el caso de polímeros derivados predominantemente de unidades derivadas de propileno, los polímeros tienen las siguientes características como un resultado de la presencia de secuencias de polipropileno isotáctico en la cadena.

En una realización, un copolímero de propileno y al menos un comonómero, siendo el comonómero etileno o una alfa-olefina. Los comonómeros incluyen etileno y alfa-olefinas C_4 a C_{30} lineales o ramificadas, o combinaciones de los mismos. Las alfa-olefinas lineales preferidas incluyen etileno y alfa-olefinas C_4 a C_8 , más preferiblemente etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, incluso más preferiblemente etileno o 1-buteno. Las alfa-olefinas ramificadas preferidas incluyen 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno y 3,5,5-trimetil-1-hexeno. El copolímero de propileno es preferiblemente un copolímero aleatorio, como el término se define en esta memoria a continuación.

El copolímero de polipropileno tiene una cristalinidad de 2% a 65%. En este intervalo de cristalinidad, los límites inferiores alternativos de cristalinidad pueden ser 5% o 10%, y los límites superiores alternativos de cristalinidad pueden ser 50%, 45% o 40%.

La cristalinidad del copolímero de polipropileno se deriva de secuencias de polipropileno isotácticas (o alternativamente sindiotácticas) en el copolímero. La cantidad de propileno puede ser de 65% en peso a 95% en peso. En este intervalo, los límites inferiores alternativos del contenido de propileno pueden ser 70% en peso u 80% en peso, y los límites superiores alternativos de contenido de propileno pueden ser 92,5% en peso, 90% en peso u 89% en peso.

El copolímero de polipropileno semi-cristalino tiene necesariamente un calor de fusión que no es cero, debido a la cristalinidad medible. La cristalinidad puede calcularse a partir del calor de fusión, usando un valor preferido de 189 J/g para 100% de cristalinidad y una relación lineal entre el calor de fusión y la cristalinidad; véase, B. Wunderlich, *Macromolecular Physics*, vol. 3, Academic Press (1980), esp. Capítulo 8.4.2.

El copolímero de polipropileno tiene preferiblemente una única transición de fusión ancha. Típicamente, una muestra del copolímero de polipropileno mostrará picos de fusión secundarios u hombros adyacentes al pico principal, y esta combinación se considera en conjunto como un único punto de fusión, es decir, una única transición de fusión ancha. El más alto de estos picos se considera el punto de fusión. El copolímero de polipropileno tiene preferiblemente un punto de fusión de 25°C a 110°C. En este intervalo, los límites inferiores alternativos del punto de fusión pueden ser 30°C o 35°C, y los límites superiores alternativos del punto de fusión pueden ser 105°C o 90°C.

El peso molecular promedio en peso del copolímero de polipropileno puede ser de 10.000 a 5.000.000 g/mol, preferiblemente 80.000 a 500.000. El MWD está preferiblemente por encima de 2. El MWD puede ser menor que 40, más preferiblemente menor que 5 y más preferiblemente menor que 3. En otra realización, se prefiere que el copolímero de polipropileno tenga un ML (1+4)_{@125°C} menor que 100, más preferiblemente menor que 75, incluso más preferiblemente menor que 60, más preferiblemente menor que 30.

El copolímero de polipropileno es preferiblemente un copolímero cristalizante, aleatorio, que tiene una estrecha distribución de composición. La distribución de composición intermolecular del polímero se determina por fraccionamiento térmico en un disolvente. Un disolvente típico es un hidrocarburo saturado tal como hexano o heptano. El procedimiento de fraccionamiento térmico se describe a continuación. Típicamente, aproximadamente el 75% en peso y más preferiblemente 85% en peso del polímero se aísla como una o dos fracciones solubles adyacentes, con el equilibrio del polímero en fracciones inmediatamente anteriores o sucesivas. Cada una de estas

fracciones tiene una composición (% en peso de contenido en etileno) con una diferencia de no más de 20% (relativo) y más preferiblemente no más de 10% (relativo) del % en peso promedio del contenido en etileno del copolímero de polipropileno. Para propósitos de la presente descripción, el copolímero de polipropileno se considera que tiene una distribución de composición "estrecha" si satisface el ensayo de fraccionamiento esbozado anteriormente.

La longitud y distribución de secuencias de propileno estéreo-regulares en copolímeros de polipropileno preferidos es coherente con la copolimerización estadística esencialmente aleatoria. Se sabe bien que la longitud y distribución de la secuencia están relacionadas con las relaciones de reactividad de copolimerización. Como se usa en esta memoria, el término "esencialmente aleatorio" indica un copolímero para el que el producto de las relaciones de reactividad es generalmente 2 o menos. En contraste, en las estructuras en estéreo-bloque, la longitud promedio de las secuencias de PP es mayor que la de copolímeros esencialmente aleatorios con una composición similar. Los polímeros de la técnica anterior con estructura de estéreo-bloque tienen una distribución de secuencias de PP coherentes con estas estructuras "en bloque" más que una distribución esencialmente estadística, aleatoria.

Las relaciones de reactividad y distribución de secuencias del polímero pueden determinarse por RMN C-13, que sitúa los residuos de etileno en relación con los residuos de propileno vecinos. Para producir un copolímero cristizable con la aleatoriedad necesaria y estrecha distribución de composición, es deseable usar: (1) un catalizador de un único sitio; y (2) un reactor de polimerización de tanque agitado, de flujo continuo, bien mezclado, que permita solo un único medio de polimerización para esencialmente todas las cadenas de polímero de copolímeros de polipropileno preferidos.

Los copolímeros de propileno-etileno preferidos se describen en el documento US 6.635.715.

Como guía general cuando el peso molecular de los polímeros es demasiado bajo, la separación de fase líquida en la manera descrita en esta memoria puede impedirse o hacerse ineficiente y que una cantidad excesiva de polímero podría llevarse entonces en la fase pobre. El límite preciso depende de la composición del disolvente y la composición del polímero además del peso molecular. Una bajada rápida de presión, generalmente mayor que 20 bar/segundo, preferiblemente 30 bar/segundo o más, más preferiblemente 40 bar/segundo o más, incluso más preferiblemente 50 bar/segundo o más, ayuda en la inducción de la separación de las dos fases. Esta rápida disminución de presión empieza preferiblemente de una presión por encima del límite binodal o LSCT y para a una presión por debajo del límite espinodal. La separación de fase preferida es por descomposición espinodal y se denomina separación de fase inducida por presión (PIPS). Además el separador de fase líquida debería proporcionar un tiempo de residencia suficiente para permitir el asentamiento de la fase pobre y la concentrada en el extremo inferior del separador.

El control de peso molecular puede ejercerse a través del control de los niveles de hidrógeno, que puede ser complementario al control del peso molecular mediante el control de la temperatura de polimerización.

La fase pobre puede pasarse en forma líquida a un medio para eliminar el hidrógeno añadido a o generado durante la polimerización, cuyos medios para la eliminación comprende un medio para poner en contacto un vapor de extracción con la fase pobre en una disposición de flujo contracorriente para concentrar el hidrógeno en la fase vapor para la eliminación del reciclado de la fase pobre.

El vapor de extracción consiste preferiblemente en un monómero volátil tal como etileno. El vapor de extracción puede ser un gas inerte tal como nitrógeno. Los medios pueden incluir un recipiente de extracción para eliminar el hidrógeno desde la corriente de disolvente recuperado para usar como la alimentación de polimerización. El vapor de extracción tiene ventajosamente un bajo contenido en hidrógeno, preferiblemente por debajo de 5 mppm. El vapor de extracción puede seleccionarse para ser más volátil que otros componentes de monómero o disolvente, estar esencialmente desprovisto de contaminantes que son nocivos para los catalizadores de polimerización, ser recuperable en el sistema de recuperación de la planta, y preferiblemente estar disponible a presión de suministro suficientemente alta para la introducción en el recipiente de extracción sin la ayuda de compresión adicional separada.

Esta realización es especialmente aplicable a disposiciones de planta donde los reactores están dispuestos para operar en serie y donde el reactor corriente arriba se opera bajo condiciones sin hidrógeno o con hidrógeno bajo para proporcionar una fracción de peso molecular superior y donde el hidrógeno se añade a un reactor corriente abajo para proporcionar una fracción de peso molecular inferior.

Con referencia a la Figura 1 una planta para polimerización continua en disolución se dispone como sigue:

Polimerización y separación inicial de polímero y disolvente

Una alimentación para la polimerización se pasa a través del conducto (2) mediante una bomba centrífuga (3). La alimentación contiene: A) isohexano como disolvente, B) monómero, generalmente el monómero predominante es etileno o propileno, y opcionalmente C) comonómero que puede ser cualquier alfa-olefina copolimerizable, y opcionalmente D) un dieno u otro polieno o material copolimerizable cíclico. La alimentación se pasa a través de un enfriador o refrigerante (6) en que la alimentación se enfría opcionalmente a una baja temperatura para la posterior

polimerización adiabática en los dos reactores de tanque agitado en continuo 8 que se operan en serie o paralelo (por simplicidad, solo se representa un reactor en la Figura 1). El activador y el catalizador de metaloceno pueden premezclarse y añadirse a 5 y/o 7 a uno o ambos reactores 8. Un secuestrante, generalmente en forma de un alquilaluminio tal como tri-isobutilaluminio o tri-n-octilaluminio se añade a 4 para minimizar el impacto de los venenos en la alimentación y en el reactor en la actividad del catalizador.

Para complementar el control del peso molecular proporcionado controlando la temperatura de polimerización, puede añadirse hidrógeno a uno o ambos reactores a través de conductos (no se muestran).

La mezcla de polimerización que contiene polímero, que sale de los reactores 8 a través de un conducto 11, se trata primero con un destructor de catalizador, agua o preferiblemente metanol, añadido a 10 en una disolución molecular en disolvente de isohexano para terminar la reacción de polimerización.

La mezcla del destructor en el efluente de polimerización puede hacerse usando un agitador en un pequeño recipiente a través del que pasa el efluente y que tiene un punto de inyección para el destructor. De forma alternativa, un mezclador estático puede usarse para mezclar el destructor en el efluente de polimerización. Eso evita la necesidad de un agitador y un sello agitador pero necesita un aumento en la presión en los reactores para forzar al efluente a través del mezclador estático.

Un intercambiador de calor 12 se dispone como parte de una disposición de integración de calor y se calienta mediante una fase pobre en polímero que sale desde una fase superior 20 en un separador de fase líquida 14, y proporciona un aumento inicial en la temperatura del efluente del reactor de polimerización que contiene polímero en el conducto 11. Un intercambiador de calor enfriado con agua de refrigeración 16, calentado por vapor, aceite caliente u otro fluido de alta temperatura, aumenta más la temperatura a un nivel adecuado para la separación de fase líquida. La disolución pasa después a través de una válvula de descarga 18 donde se crea una caída de presión que provoca la separación del efluente del reactor de polimerización que contiene polímero y el asentamiento en la fase pobre en polímero 20 y una fase rica en polímero 22 debajo de ella.

En referencia de nuevo a la Figura 1, la fase pobre 20, después de enfriarse mediante el intercambiador de calor 12, mencionado anteriormente, se enfría más mediante un dispositivo de enfriamiento 24, se pasa a través de un tanque de compensación 26 adaptado para la extracción del hidrógeno y después se somete a análisis químico en línea a 43 para determinar la concentración de monómero y comonómero en el disolvente. Esta fase pobre enfriada 43 se combina con alimentación fresca y monómero 30 para proporcionar las concentraciones deseadas y después se pasa a través de un secador 32 que sirve para eliminar cualquier metanol sin reaccionar usado como el destructor del catalizador o presente en la alimentación fresca suministrada o cualquier impureza en el disolvente y monómero reciclados, como se explicará.

El tanque de compensación 26 está dispuesto en forma de un recipiente 26 adecuado para extraer el hidrógeno por medio de etileno como un vapor de extracción como se muestra en la Figura 2. La fase pobre que sale del enfriador 24 se pasa a través de un conducto 27 a una disposición de distribuidor de líquido 300 situada dentro del recipiente 26 en un espacio elevado en una parte superior del mismo. El distribuidor de líquido consiste en un distribuidor de tubería perforada con agujeros 302 en el fondo. El distribuidor pulveriza la fase pobre hacia abajo dentro del recipiente 26. La fase pobre se recoge en la parte inferior del recipiente 26. Parte del etileno a añadir al conducto de alimentación 2 se suministra como vapor de extracción a través de la tubería 25. El vapor de extracción se suministra a una disposición de rociado de vapor 304 situada dentro del recipiente 26 sumergida en la fase pobre recogida en la parte inferior del recipiente. El rociador de vapor consiste en múltiples discos de medio microporoso 303 dispuestos en una pluralidad de anillos, dispuestos de forma concéntrica. Las burbujas de vapor se elevan desde la disposición del rociador de vapor 304 a través del líquido a la superficie en el espacio superior. El vapor en el espacio superior se pasa a través del conducto 308 para el tratamiento adicional como se describe a continuación. El líquido en la parte inferior se pasa a través del conducto 310 para tratamiento como se describirá a continuación.

En el recipiente 26 se da un flujo contracorriente de la alimentación líquida 27 y el vapor de extracción 25. En la etapa donde las burbujas del vapor de extracción se elevan a través del líquido, el etileno en el vapor se disuelve en el líquido y el hidrógeno en el líquido se absorbe por las burbujas. Por tanto el líquido que sale a través del conducto 310 está enriquecido en etileno que puede someterse a polimerización cuando se recicla. Una primera etapa de equilibrio puede aproximarse por tanto. En el espacio de vapor del recipiente 26, el vapor que se eleva extrae más hidrógeno de las gotitas atomizadas que salen de las boquillas 302 de manera que una segunda etapa de equilibrio puede aproximarse. El vapor que sale a través del conducto 308 contiene por tanto una gran proporción del hidrógeno contenido en el líquido introducido a través de las boquillas 302. Esencialmente pueden alcanzarse 2 etapas de separación en equilibrio en un único recipiente de evaporación rápida. Por encima del 80%, a veces por encima del 90%, y algunas veces por encima del 97%, del hidrógeno presente en la fase pobre puede eliminarse de esta forma.

El vapor de extracción suministrado es etileno, que es un monómero volátil autóctono al proceso. Su uso minimiza los costes de operación adicionales y el consumo de materia prima. De forma alternativa el nitrógeno u otros gases inertes pueden usarse de forma ventajosa en extraer el hidrógeno del disolvente de reciclado que entra al

acumulador de disolvente. Sin embargo, dichos gases aumentan la carga en el compresor de fracciones ligeras y puede dar por resultado velocidades de purga total mayores que incluyen las de los monómeros de la planta.

5 El vapor del conducto 308 se envía al tambor de reflujo 39 de la torre 36. Parcialmente se procesa para recuperar componentes valiosos, principalmente monómeros volátiles tales como etileno y propileno, fraccionando la torre 36 y su sistema de compresión/condensación de vapor elevado para reciclar a través del conducto 43 al lado de entrada del secador 32. La parte principalmente comprende hidrógeno y cualquier otro compuesto no condensable puede quemarse.

10 Una alternativa menos preferida es que por parte del reciclado de fase pobre se evapore rápido en un recipiente de evaporación rápida de una etapa sin la adición de vapor de extracción. Esto, sin embargo, solo permite la eliminación limitada del hidrógeno y le quita valor al beneficio de reciclar la fase pobre en su estado líquido sin procesos de evaporación intensiva en energía.

15 En un único reactor y en disposiciones de reactores en serie que usan sistemas catalíticos de metaloceno pueden producirse cantidades variables de hidrógeno por extracción de beta-hidruro, incluso cuando no se inyecta hidrógeno en el reactor. La cantidad puede variar con el metaloceno seleccionado. Su efecto reductor de peso molecular puede adaptarse mediante la selección apropiada de la temperatura de operación del reactor. Una cantidad sustancial de este hidrógeno puede permanecer sin reaccionar en la corriente de efluente del reactor 11. Reducir la cantidad de hidrógeno reciclado en esta corriente de la manera descrita anteriormente puede ser ventajoso para permitir el ajuste del peso molecular independiente de la temperatura de operación de polimerización por eliminación del hidrógeno generado o por adición de hidrógeno desde una fuente externa, generalmente en el conducto de alimentación 2.

20 En la operación de reactores en serie como se describe en esta memoria, la capacidad de eliminar hidrógeno puede explotarse de forma ventajosa para ampliar la separación de peso molecular entre los reactores y ensanchar la distribución de peso molecular más allá de lo que de otra forma sería posible. La alimentación suministrada al reactor corriente arriba puede tener un contenido en hidrógeno por debajo del que prevalecería si el hidrógeno generado por la eliminación de beta-hidruro permaneciese en el reciclado. El hidrógeno externo adicional puede añadirse al reactor corriente abajo para proporcionar un contenido de hidrógeno por encima del que permanecería si el hidrógeno de la eliminación de beta hidruro fuera a permanecer en el reciclado.

25 La eliminación efectiva del hidrógeno proporciona por consiguiente una facultad que permite que se aumente la gama de composiciones bimodales producidas en las disposiciones de reactor en serie. También permite la selección de una gama más amplia de sistemas catalíticos de metaloceno a pesar de su tendencia a generar hidrógeno a través de la eliminación de beta hidruro o su sensibilidad a la presencia de hidrógeno en la mezcla de polimerización.

30 Algunas de las mayores corrientes de alimentación de olefina, tales como por ejemplo buteno están valoradas como monómeros por su contenido en alfa-olefinas. Sin embargo, dichas corrientes de monómero a menudo contienen pequeñas cantidades, típicamente menos del 10% en peso, a veces menos de 1% en peso, y a veces incluso menos de 0,1% en peso de hidrocarburos saturados inertes, tales como propano y/o butano, y a veces otros isómeros y di-olefinas, tales como butadieno y/o isobutileno y/o mono-olefinas distintas de alfa-olefinas que pueden quitar valor de la actividad catalítica. Se ha encontrado también que dichas especies actúan como agentes de transferencia de cadena, disminuyendo por consiguiente el peso molecular del polímero hecho en el reactor. Además, estas impurezas ligeras tales como propano, butano, di-olefinas e isómeros indeseables, pueden concentrarse en el disolvente de reciclado a niveles que limitan la cantidad de monómero fresco que puede introducirse en la alimentación del reactor porque aumentan la presión de vapor – a veces a niveles que pueden provocar que se formen burbujas en la bomba de alimentación del reactor. Este fenómeno puede dañar la bomba. Dichas especies pueden además disminuir la densidad total de la mezcla de polímero, disolventes, monómeros residuales, etc., que es el efluente del reactor provocando por consiguiente que el calentador del producto 16 se contamine con polímero que se ha separado de la mayor parte de la mezcla. Por todas estas razones, es ventajoso extraer estas especies indeseables a una mayor velocidad purgando más de los gases de la corriente de fracciones ligeras que salen del enfriador 39. Esto puede conseguirse disminuyendo la presión de descarga del compresor y/o aumentando la temperatura de operación del enfriador y el tambor de evaporación rápida corriente abajo del compresor.

50 Tratamiento de la fase rica en polímero

La fase rica en polímero concentrada se pasa a un separador a baja presión 34 donde el disolvente y monómero evaporados se separan de la disolución de polímero más concentrada que sale del separador de fase líquida 14.

55 La fase de disolvente y monómero evaporados se pasa a través de un conducto 35 en una fase vapor a la torre de purificación 36 que opera por destilación para separar una fracción ligera del disolvente altamente volátil y etileno y propileno sin reaccionar por un lado y componentes menos volátiles más pesados tales como hexano y cualquier tolueno usado para disolver el catalizador o activador y comonómeros de tipo dieno sin reaccionar por otro lado. El uso de tolueno puede reducirse bajo circunstancias apropiadas mediante una selección adecuada de componentes catalíticos y condiciones de preparación de catalizador tal como aumentos en la temperatura de disolución catalítica

para aumentar la solubilidad de los componentes catalíticos para alcanzar un punto donde está presente tan poco tolueno que no se necesita un proceso separado para la eliminación del tolueno.

Una bomba de engranajes 38 transporta el polímero por ahora incluso más concentrado a un extrusor o mezclador de desvolatilizado al vacío 40, donde de nuevo se extrae una fase vapor para la purificación, se condensa y después se bombea a una torre de purificación 50. Una fracción pesada de tolueno usada como disolvente de catalizador y dieno tal como comonomero de etileno-norbornadieno (ENB) o comonomero de 1-octeno se recuperan mediante esta torre de purificación 50. El ENB u octeno puede reciclarse a través de la salida 54. Comonomeros pesados alternativos, tales como ENB y octeno, pueden por consiguiente almacenarse en recipientes de almacenaje separados 55, 56, lo que facilita las rápidas transiciones de producto entre diferentes familias de producto (por ejemplo, plásticos EP(D)M y EO)), mientras aún se permite la recuperación final de los comonomeros valiosos sin reaccionar. Esta capacidad además aumenta la flexibilidad de este proceso para producir una amplia variedad de productos distintos.

El fundido polimérico que sale de 40 puede entonces peletizarse en un peletizador acuático, alimentarse con agua helada a 42, lavarse y secarse por girado en 44 para formar pellets adecuados para embolsar o embalar en 46.

El vapor del desvolatilizador se trata para recuperar y reciclar el disolvente. En una realización, los vapores pueden pasar a través de una torre de lavado, un intercambiador de calor refrigerado y después a través de una serie de compresores y bombas. La bomba final es una bomba de anillo líquido que alimenta condensado líquido a un tambor, del que los vapores van a la antorcha. Opcionalmente, se rocía nitrógeno en el condensado líquido descargado de la bomba de anillo líquido para ayudar a llevar al butano y propano y otros contaminantes C4 a la antorcha. La adición de nitrógeno puede realizarse independientemente o simultáneamente con la elevación de la temperatura o disminuyendo la operación del compresor de fracciones ligeras corriente abajo del equipo 39 de la Figura 1.

La Figura 3 muestra una realización de una disposición de acuerdo con el primer, segundo, tercer y cuarto aspectos de la invención. La Figura 3 muestra parte de una planta de polimerización que tiene un reactor principal 101 y un reactor secundario 102 dispuestos para operar en paralelo. Cada reactor es un reactor en tanque agitado en continuo provisto con un mango agitador vertical manejado por un motor elevado. La Figura 3 también muestra el medio de mezcla de alimentación para cada reactor. Se suministra hidrógeno desde una tubería a través de las tuberías 103 y 104, se suministra secuestrante en forma de TNOA desde un tanque de almacenaje (no mostrado) a través de las tuberías 105 y 106 y se suministra etileno fresco desde una tubería a baja presión (no mostrada) a través de los conductos 107 y 108. El isohexano que es una mezcla de isohexano reciclado e isohexano de reposición y que además contiene una pequeña cantidad de etileno residual junto con adiciones opcionales de propileno y 1-buteno entra a través de las tuberías 109 y 110. La tubería de suministro de etileno 107 suministra etileno a un conducto 109 por medio de un rociador en forma de una placa perforada a través de la que burbujea el etileno en el flujo de isohexano que se lleva a través del conducto 109. Los conductos 105 y 103 suministran activador e hidrógeno al disolvente en el conducto 109 para formar una alimentación que fluye a través del primer intercambiador de calor 111, segundo intercambiador de calor 112, bomba centrífuga 113, tercer intercambiador de calor 114 y después en el reactor principal 101.

De una manera similar se suministra etileno a través del conducto 108 al disolvente que pasa a través del conducto 110 por medio de una unidad rociadora similar. Corriente abajo del rociador de etileno los conductos 106 y 104 se unen al conducto 110 para el suministro de activador e hidrógeno, creando por consiguiente una alimentación secundaria para el reactor secundario 102. Esa alimentación secundaria pasa a través del cuarto intercambiador de calor 115, bomba centrífuga 116 y quinto intercambiador de calor 117 antes de entrar al reactor secundario 102.

Una mezcla de catalizador y activador se suministra al reactor principal 101 a través de la tubería 118. De forma similar, se suministra una mezcla de catalizador y activador al reactor secundario 102 a través de la tubería 119. Las reacciones de polimerización tienen lugar en los reactores 101 y 102 para formar mezclas de polimerización que contienen polímero en ellos. El reactor principal 101 es mayor que el reactor secundario 102 estando los volúmenes internos de los dos reactores en la relación de 70:30. De esa forma puede prepararse una mezcla de copolímero que comprende un primer componente en una cantidad de 70% hecho en el reactor principal y un segundo componente en una cantidad de 30% hecho en el reactor secundario 102 en un proceso en que los tiempos de residencia en cada uno de los reactores principal y secundario son aproximadamente iguales y por lo tanto ambos pueden mantenerse a un nivel manejable. En una realización, los reactores pueden cambiarse para operar en serie, por ejemplo cuando se hacen grados de EPDM o cuando se necesita una distribución específica de peso molecular adaptado, en donde puede ser deseable obtener una separación 20:80 y en otros momentos, una separación 80:20 entre los reactores primero y segundo. El efluente de polimerización que contiene polímero deja el reactor principal 101 a través del conducto 120 y el efluente de polimerización que contiene polímero deja el segundo reactor 102 por medio del conducto 121. Los conductos 120 y 121 se encuentran en la unión de mezcla 122 y el efluente combinado fluye a través del conducto 123 en el que se inyecta el metanol del tanque 124 como un destructor de catalizador.

Cada uno del primer, segundo, tercero, cuarto y quinto intercambiadores de calor 111, 112, 114, 115 y 117 son intercambiadores de calor de tubo en coraza que tienen una disposición de cuatro pasos que comprende dos series de tubos en U montadas horizontalmente en la coraza. Las corazas se suministran con propileno como refrigerante

desde un compresor de tres etapas (no se muestra en la Figura 3). El primer intercambiador de calor 111, segundo intercambiador de calor 112 y tercer intercambiador de calor 115 tiene tubos de 25,4 mm (1 pulgada) mientras que el tercer intercambiador 114 y el quinto intercambiador 117, que están corriente abajo de las bombas 113 y 116 respectivamente y por lo tanto sujetos a mayores presiones, tienen tubos de 19,05 mm (3/4 de pulgada).

5 Ese isohexano que entra a través del conducto 109 se ha enfriado mediante el intercambiador de calor de reciclado (no mostrado) a una temperatura de aproximadamente 12°C y ha pasado a través de una serie de lechos secadores para eliminar metanol y cualquier agua presente. La entrada de las corrientes de monómero a través de los conductos 107 y 105 y la entrada del hidrógeno a través del conducto 103 eleva la temperatura de la alimentación a aproximadamente 16°C. El primer intercambiador de calor 111 enfría la alimentación a 12°C y el segundo intercambiador de calor 112 la enfría más a -17°C. La alimentación entra entonces a la bomba 113 que la comprime a una presión de 120 bar y esa compresión da por resultado un aumento de temperatura de la alimentación hasta -10°C. El tercer intercambiador de calor 114 reduce la temperatura a aproximadamente -35°C antes de que la alimentación entre en el reactor principal 101.

15 La alimentación secundaria que pasa a través del conducto 110 al reactor secundario 102 tiene una temperatura de aproximadamente 16°C corriente arriba del cuarto intercambiador de calor 115 y ese cuarto intercambiador de calor enfría la alimentación a -17°C. El paso a través de la bomba 116, que comprime la alimentación a aproximadamente 120 bar, eleva la temperatura de la alimentación secundaria algo. El quinto intercambiador de calor 117 reduce la temperatura de la alimentación secundaria a -35°C antes de entrar en el reactor secundario 102. La disposición de los intercambiadores de calor y en particular la presencia en cada tubería de alimentación de un intercambiador de calor corriente abajo de las bombas 113 y 116 permite que la subida de la temperatura provocada por esas bombas se invierta. Para ganar productividad adicional, esos intercambiadores de calor 114 y 117 corriente abajo podrían reducir si se desea la temperatura de las alimentaciones aún más al límite práctico impuesto por el refrigerante de propileno de aproximadamente -42°C.

25 La Figura 4 muestra la disposición en forma esquemática del sistema de refrigeración usado para el suministro a los diversos intercambiadores de calor refrigerados en la planta con refrigerante de propileno. El sistema refrigerante comprende un compresor centrífugo de tres etapas común 150 que está dirigido por un motor eléctrico 151. La composición del refrigerante de propileno es 99% en peso de propileno y 1% en peso de propano. El compresor comprime el propileno a una presión de aproximadamente 1700 kPag y el propileno presurizado fluye desde una salida 152 a través de un intercambiador de calor 153 que se enfría mediante agua de refrigeración y que condensa el propileno a alta presión totalmente a líquido que fluye en un tambor acumulador 154. El refrigerante de propileno líquido se suministra desde el acumulador a un intercambiador de calor de reciclado de disolvente 155 en el sistema de reciclado de disolvente y al primer intercambiador de calor 111 en la tubería de alimentación al reactor principal 101 y opcionalmente a otros intercambiadores de calor en la planta, por ejemplo, para enfriar agua de refrigeración del peletizador. (Para aclarar, todos esos intercambiadores de calor se designan por un único símbolo en la Figura 4). El gas de propileno vaporizado en los intercambiadores de calor 111, 155 se devuelve al primer tambor de succión 156 en que el vapor de propileno se separa del líquido de propileno. El vapor de propileno fluye como una corriente elevada al primer puerto de succión 157 a una temperatura de -42°C.

40 El propileno líquido se arrastra desde el fondo del primer tambor de succión 156 y se suministra a una variedad de intercambiadores de calor en la planta que incluyen el segundo y el cuarto intercambiadores de calor, es decir, los dos intercambiadores de calor 112 y 115 inmediatamente corriente arriba de las bombas 113 y 116 en las alimentaciones principal y secundaria a los reactores principal y secundario. Una vez más, por claridad solo un símbolo de intercambiador de calor se muestra en la Figura 4. El propileno vaporizado procedente de esos intercambiadores de calor vuelve por medio de conductos al segundo tambor de succión 158 desde el que el vapor de propileno a una temperatura de -29°C se arrastra al segundo puerto de succión 159 del compresor 150. El propileno líquido se arrastra desde el fondo del tambor de succión 158 y se suministra al tercer y quinto intercambiadores de calor 114, 117 que están situados corriente abajo de las bombas 113 y 116 y corriente arriba del reactor principal 101 y 102, respectivamente. Una vez más, esos dos intercambiadores de calor se indican por un único símbolo en la Figura 4 por claridad. El vapor de propileno vuelve desde esos intercambiadores de calor 114, 117 al tercer tambor de succión 160 desde donde se arrastra al tercer puerto de succión 161 del compresor 150 a una temperatura de aproximadamente 0°C. El compresor 150 comprime el vapor de propileno que entra a la primera succión 161 y después mezcla ese vapor comprimido con vapor de propileno que entra al segundo puerto de succión 159 para la compresión y la mezcla con vapor que entra al primer puerto de succión 157. Los vapores combinados se presurizan de nuevo antes de dejar el compresor a través de la salida 152.

55 Las Figuras 5a a 5c muestran en forma esquemática la disposición de un intercambiador de calor hervidor de tubo en U de cuatro pasos para usar con el séptimo y octavo aspectos de la invención. La Figura 5a es una vista desde arriba que muestra una sección transversal horizontal a través del intercambiador de calor de reciclado de disolvente 155, la Figura 5b es una vista desde el lateral que muestra una sección vertical a través del intercambiador de calor. El intercambiador de calor 155 tiene un extremo de entrada y salida 155a y una parte de hervidor o coraza 155b. El fondo de la parte de hervidor 155b tiene una entrada 155c para el propileno refrigerante desde el tambor acumulador 154 del compresor 150 y la parte superior del hervidor 155b tiene una salida 155d para el vapor de propileno que vuelve al primer tambor de succión 156 del compresor 150.

Dentro de la parte de hervidor 155b una serie superior de tubos en U 202 (por claridad solo se muestra el tubo en U en la Figura 5a) se extiende desde la parte de entrada/salida 155a casi a lo largo de toda la longitud de la parte de hervidor 155b. Debajo de la serie superior de tubos en U 202, una serie inferior de tubos en U 203 se extiende de forma similar desde la parte de entrada/salida 155a a lo largo casi de toda la longitud de la parte de hervidor 155b (solo se muestra un tubo superior 202 y un tubo en U inferior 203 en la Figura 5b).

En el uso, el disolvente de reciclado fluye a través de la entrada 207 en la parte de entrada/salida 155a y baja un tramo 202c de la serie superior de los tubos en U 202 y vuelve a la parte de entrada/salida por medio del otro tramo 202d de los tubos en U 202. El disolvente reciclado fluye entonces hacia abajo de un tramo de la serie inferior de los tubos en U 203 y vuelve a lo largo del otro tramo de la parte de entrada/salida 155a. El disolvente de reciclado enfriado abandona entonces la parte de entrada/salida 155a a través de la salida 212 para ir a los secadores corriente abajo y volver a la sección de mezcla de alimentación.

La parte de entrada/salida 155a se separa de la parte de hervidor 155b por una placa final 201, mostrada en más detalle en la Figura 5c.

La placa final circular 201 del intercambiador de calor está provista con entradas 202a a la serie superior de tubos en U 202 que se proyectan detrás de la placa 201 y que vuelven a la placa 201 a las salidas del tubo 202b. La Figura 5c también muestra las entradas 203a y las salidas 203b a la serie inferior de tubos en U 203a.

La parte de entrada/salida 155a del intercambiador de calor 155, del cual la placa 201 forma una pared, se proporciona mediante un deflector de división vertical 205 que separa las entradas del tubo superior 202a de las salidas del tubo superior 202b y las entradas del tubo inferior 203a de las salidas del tubo inferior 203b. La cámara final también está provista con un deflector horizontal 206 que divide las entradas superiores 202a de la serie superior de tubos en U 202 de las salidas inferiores 203b de la serie inferior de tubos 203.

En el uso del intercambiador de calor 155 situado en el circuito de reciclado para reciclar disolvente (que contiene opcionalmente algo de monómero residual) de vuelta al aparato de mezcla de alimentación, el disolvente de reciclado, principalmente isohexano, entra al intercambiador de calor 155 a través de la entrada 207. Ese disolvente de reciclado entra en una cámara con forma de cuadrante definida por la mitad superior del deflector vertical 205, el deflector horizontal 206, la pared cilíndrica 208 del intercambiador de calor y la pared final 213 del intercambiador de calor, junto con la placa 201. El disolvente de reciclado deja la cámara con forma de cuadrante 209 a través de las entradas 202a a los tubos en U superiores 202 y se lleva a lo largo de los tubos en U superiores 202 en la coraza del intercambiador de calor, volviendo por medio de las salidas 202b. Las salidas 202b vacían en la cámara semicircular 210 definida por el deflector vertical 205, la pared cilíndrica 208 del intercambiador de calor, la placa 201 y la pared final 213. El disolvente de reciclado deja la cámara 210 por medio de las entradas 203a a la serie inferior de tubos en U 203 y vuelve por medio de las salidas 203b a la cámara con forma de cuadrante 211.

El disolvente de reciclado sale de esa cámara 211 por medio de la salida 212 al equipo corriente abajo que incluye lechos de secado para purificación adicional antes de volver al aparato de mezcla de alimentación.

Durante el uso prolongado del intercambiador de calor 155, la serie superior de los tubos en U se contamina con polímero depositado desde el disolvente de reciclado. La contaminación es peor en la serie superior de tubos en U donde el efecto de enfriamiento inicial es el mayor. Cuando se desea descontaminar el intercambiador de calor el suministro de propileno a la parte de hervidor o coraza 155b se reduce o se corta de manera que el propileno dentro de la parte de hervidor 155b hierve parcialmente para dejar la serie superior de los tubos 202 expuesta. En ese momento el disolvente de reciclado que fluye a través de la serie superior de tubos 202 empieza a calentarse y se disuelve de nuevo el polímero que contamina esa serie superior de tubos 202. Una vez que el polímero se ha disuelto de nuevo el suministro de propileno a la coraza se restaura cubriendo por consiguiente la serie superior de tubos 202 una vez más con refrigerante de propileno líquido.

El nivel mínimo de propileno en el hervidor 155b se determina por la temperatura máxima permisible para la corriente de disolvente de reciclado. Son posibles muchas variaciones. Por ejemplo, el intercambiador de calor podría ser un intercambiador en dos pasos que tiene una serie de tubos rectos y una serie inferior de tubos rectos.

Los otros intercambiadores de calor en la planta pueden descontaminarse de la misma forma.

Las palabras "coraza" y "hervidor" se usan de forma intercambiable en esta memoria.

Polimerización de diferentes polímeros

La operación de la planta de la Figura 1 y la planta de la invención se ilustran con referencia a la Tabla 1 en la siguiente página. La Tabla 1 toma como ejemplos los procesos de polimerización para hacer: (1) un plastómero de bajo peso molecular, como se describe de forma general anteriormente, (2) un elastómero de mayor peso molecular, como se describe anteriormente, y (3) un copolímero de etileno con alto contenido de propileno polimerizado, como se describe anteriormente.

Tabla 1 – Condiciones del proceso de la planta/proceso en modos de operación variables

	Alimentación en el reactor	Polimerización dentro del reactor	Disolución de polímero corriente arriba de la válvula de descarga	Disolución de polímero corriente abajo de la válvula de descarga	Fase pobre en polímero	Fase rica en polímero
Plastómero	50 o menos hasta -15°C; 120 bar total; 50 bar de presión parcial de monómero	130-200°C; 100 a 130 bar; 7-22% en peso de polímero	220°C; 100 a 130 bar; 15-22% en peso de polímero	220°C; 30 a 45 bar; 15-22% en peso de polímero	220°C; 30 a 45 bar; <0,3% en peso de polímero	220°C; 30 a 40 bar; 25-40% en peso de polímero
Elastómero	50 o menos hasta -15°C; 120 bar total; 50 bar de presión parcial de monómero	85°C a 150°C; 100 a 130 bar; 8-15% en peso de polímero	220°C; 100 a 130 bar; 8-15% en peso de polímero	220°C; 30 a 45 bar; 8-15% en peso de polímero	220°C; 30 a 45 bar; <0,3% en peso de polímero	220°C; 30 a 40 bar; 25-40% en peso de polímero
Copolímero con contenido predominante de propileno	50 o menos hasta -35°C; 120 bar total; 50 bar de presión parcial de monómero	50 u 80°C; 100 a 130 bar; 5-15% en peso de polímero	200°C; 100 bar a 130 bar; 5-15% en peso de polímero	200°C; 30 a 45 bar; 5-15% en peso de polímero	200°C; 30 a 45 bar; <0,3% en peso de polímero	220°C; 30 a 40 bar; 20-40% en peso de polímero

Para hacer el plastómero en la Figura 1, la temperatura de alimentación se reduce mediante el enfriador 6 a 0°C. Se añade alquilaluminio como secuestrante en cantidades apropiadas al contenido de veneno de la alimentación. De forma alternativa el proceso del documento WO 97/22635 (Turner et al.). La presión se eleva mediante la bomba centrífuga a 120 bar. La alimentación que comprende en gran parte disolvente y hasta 50 bar de presión parcial de comonomero de etileno y buteno o hexeno u octeno entra entonces al primero de los dos reactores 8 en serie. Se añade catalizador y activador a los reactores 8 en cantidades para crear la temperatura de polimerización deseada que a su vez está relacionada con el peso molecular deseado. El calor de polimerización aumenta la temperatura a 150°C a 200°C para formar un plastómero sin el uso de hidrógeno (aunque puede usarse H₂). A la salida del segundo reactor en serie, la concentración de polímero está en el intervalo de 15% en peso a 22% en peso. Las condiciones generales pueden ser como se describen en el documento WO 99/45041.

Se suministra entonces agua a 10 para destruir o neutralizar la reacción de polimerización que de otra forma continuaría en presencia del catalizador superviviente, monómero sin reaccionar y temperatura elevada.

El intercambiador de calor 12 eleva la temperatura inicialmente y después el intercambiador de calor 16 adicional provoca una subida adicional de temperatura a 220°C. Una rápida caída de presión resulta cuando la mezcla de polimerización pasa a través de la válvula de descarga 18 en el separador de fase líquida, con la presión cayendo rápidamente de 100 bar a 40 bar. El diferencial de presión entre la de la salida de la bomba 3 y la salida de la válvula de descarga 18 solo es responsable de provocar que la alimentación y la mezcla de polimerización fluyan a través del reactor 8 y el conducto 11 que incluyen los intercambiadores de calor 12 y 16.

Dentro del separador 14 se forma una fase pobre superior con menos del 0,1% en peso de polímero y una fase inferior rica en polímero con 30% en peso a 40% en peso de polímero. La concentración es aproximadamente el doble o triple de la de la mezcla de polimerización alimentada al separador 14. Después de la eliminación adicional de disolvente y monómero en el separador a baja presión 34 y el extrusor 40, el polímero puede sacarse de la planta conteniendo menos del 1% en peso, preferiblemente con 0,3% en peso o menos, incluso más preferiblemente <0,1% en peso de compuestos volátiles, incluyendo agua.

Si el uso de la planta se compara ahora con la fila en la Tabla 1 marcada como elastómero, puede verse que aunque la temperatura de polimerización es menor que para el plastómero, y la concentración de polímero que sale del reactor es menor (su viscosidad será similar a aquella para los plastómeros), puede usarse el mismo proceso de separación y planta para dar un rendimiento que es algo menor (que refleja la eficiencia reducida del proceso de polimerización a menores temperaturas). Con dos reactores en serie, puede usarse la descripción del documento WO 99/45047 (Harrington et al.). Hablando en general, en una disposición en serie es preferible que el primer reactor opere a temperaturas entre 0°C a 110°C y el segundo reactor opere entre 40°C y 140°C. Preferiblemente el primer reactor opera a temperaturas entre 10°C a 90°C y el segundo reactor opera entre 50°C a 120°C. Más preferiblemente, el primer reactor opera a temperaturas entre 20°C a 70°C y el segundo reactor opera entre 60°C a 110°C. Con el control apropiado de las condiciones de proceso y niveles de veneno puede obtenerse también una temperatura de este orden de magnitud donde solo se usa un reactor o se usan dos reactores bajo las mismas condiciones de proceso.

Lo mismo puede decirse sobre la fila en la Tabla 1 marcada "copolímero con contenido predominante de propileno" donde la temperatura se disminuye para permitir que el monómero de propileno menos reactivo forme un peso molecular suficientemente alto. Pueden usarse las condiciones generales descritas en el documento WO 00/01745. En las marchas, la temperatura de polimerización varió entre 28°C y 70°C.

REIVINDICACIONES

1. Una planta para la polimerización continua en disolución de una alimentación que comprende uno o más monómeros de olefina y un disolvente hidrocarbonado, comprendiendo la planta:
Un reactor;
- 5 Medios de mezcla para mezclar uno o más monómeros de olefina y un disolvente hidrocarbonado para producir una alimentación para el reactor;
Una bomba para comprimir la alimentación a una presión de al menos 20 bar; y
Un sistema de refrigeración para enfriar la alimentación antes de entrar en el reactor que comprende al menos dos intercambiadores de calor en donde al menos uno de los intercambiadores de calor está corriente abajo de la bomba.
- 10 2. Una planta según la reivindicación 1 en que al menos uno de los intercambiadores de calor está refrigerado.
3. Una planta según la reivindicación 2, en que al menos un intercambiador de calor corriente abajo de la bomba está refrigerado.
4. Una planta según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en donde la bomba es capaz de comprimir la alimentación a una presión de al menos 50 bar.
- 15 5. Un proceso de polimerización continua en disolución en que una alimentación que comprende uno o más monómeros de olefina y un disolvente hidrocarbonado se presuriza a una presión de al menos 20 bar, y después se enfría en al menos un intercambiador de calor antes de polimerizarse en un reactor corriente abajo del al menos un intercambiador de calor.
- 20 6. El proceso según la reivindicación 5, en donde los monómeros de olefina incluyen etileno o propileno, y el polímero producido es un copolímero.
7. El proceso según la reivindicación 5, en donde el polímero producido es un elastómero de etileno.
8. El proceso según la reivindicación 5, en donde el polímero producido es un elastómero de monómero etileno-propileno-dieno o un elastómero termoplástico.
- 25 9. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8 que es un proceso adiabático en disolución continua.

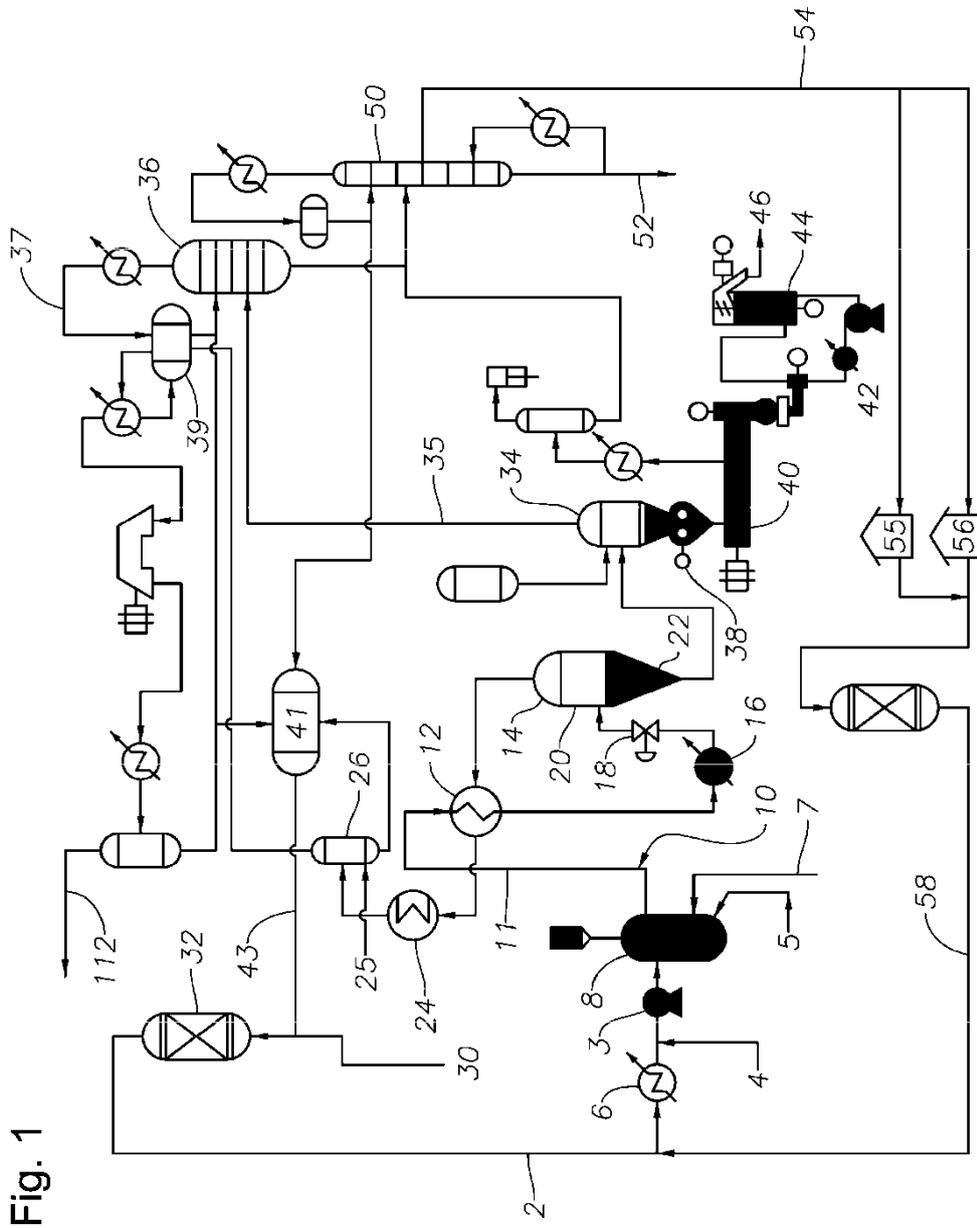
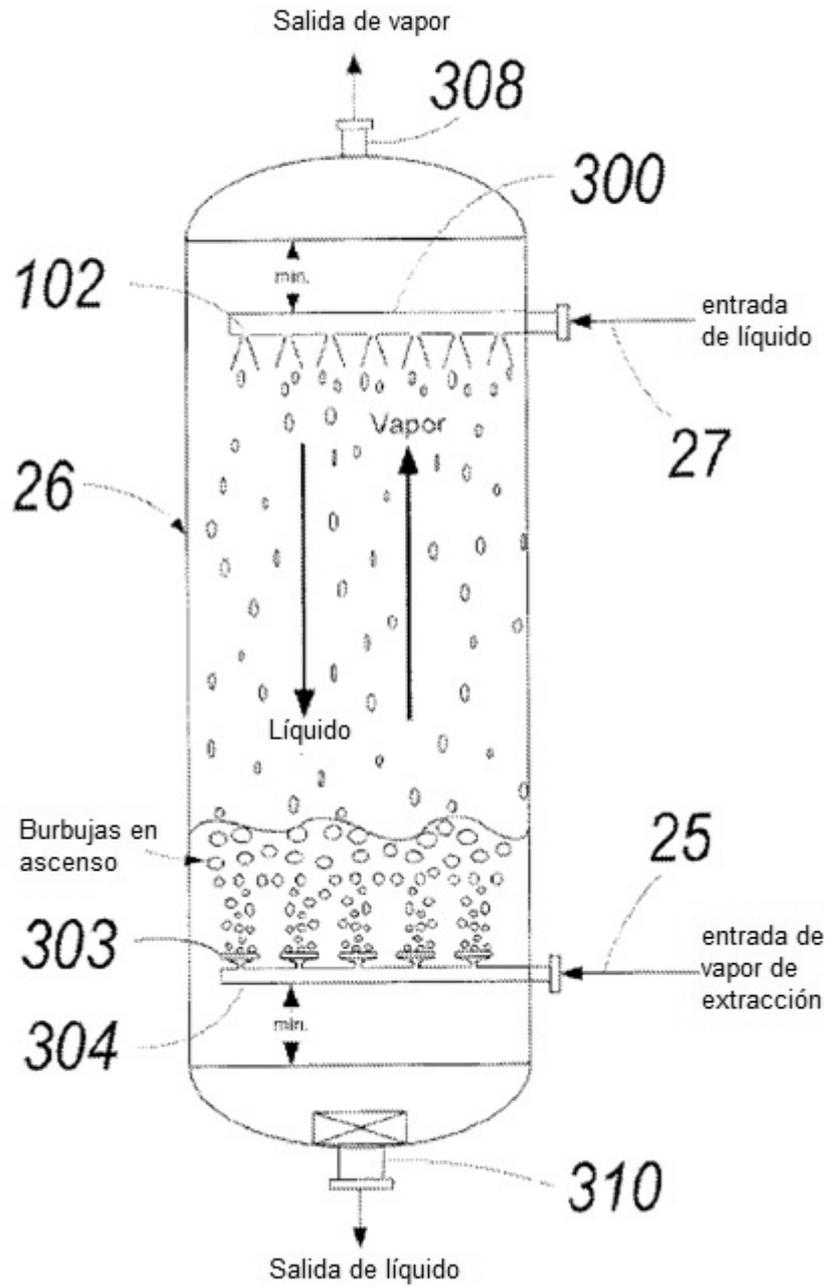


Fig. 1

Figura 2



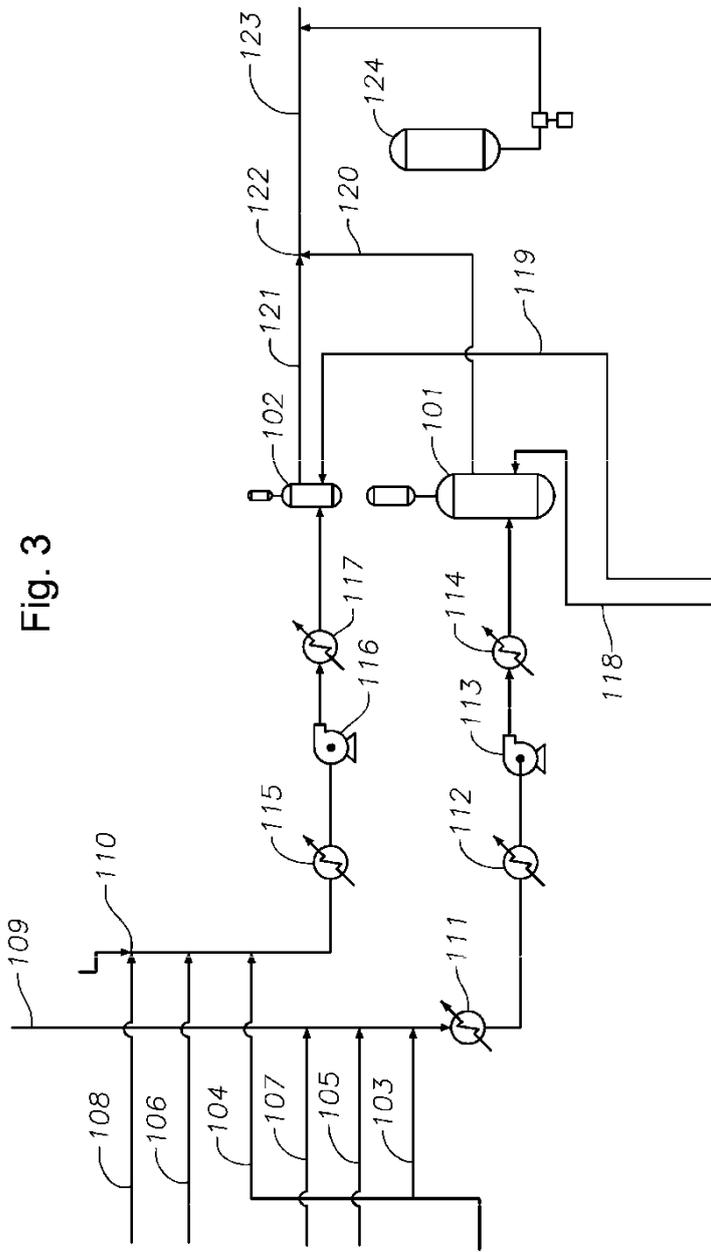
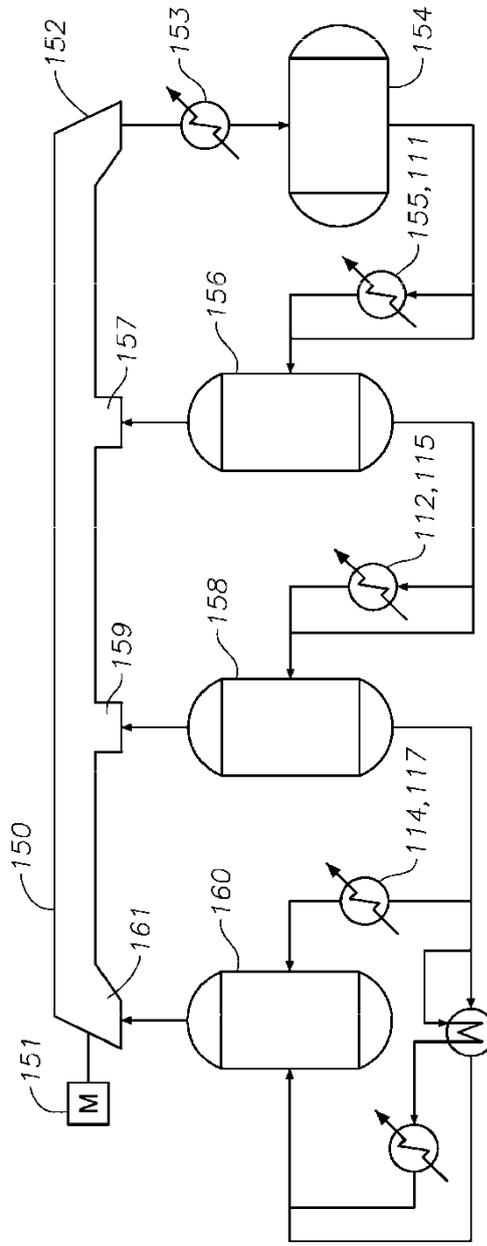


Fig. 3

Fig. 4



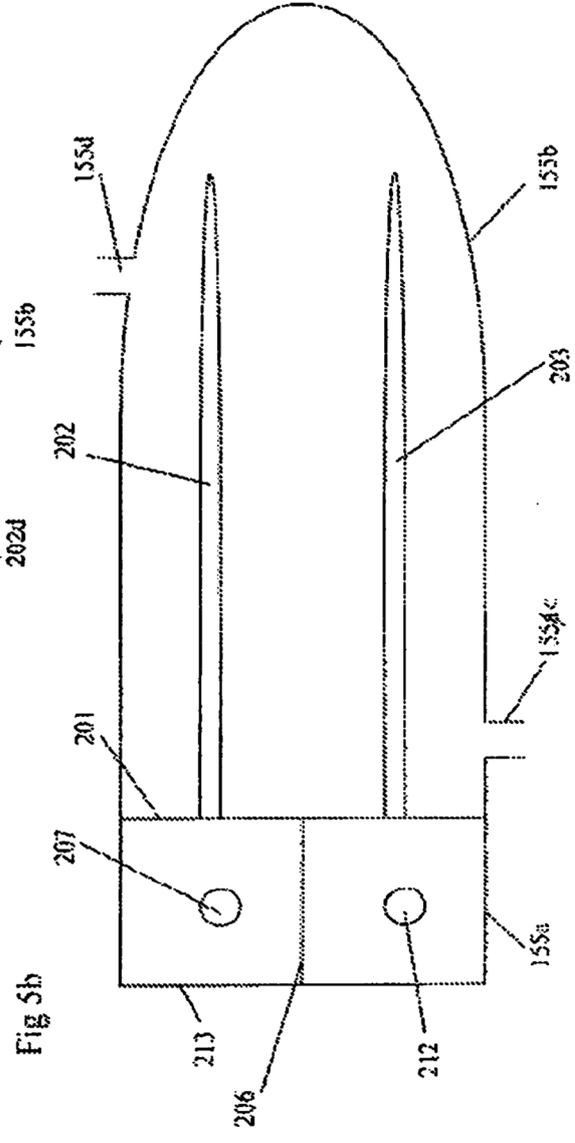
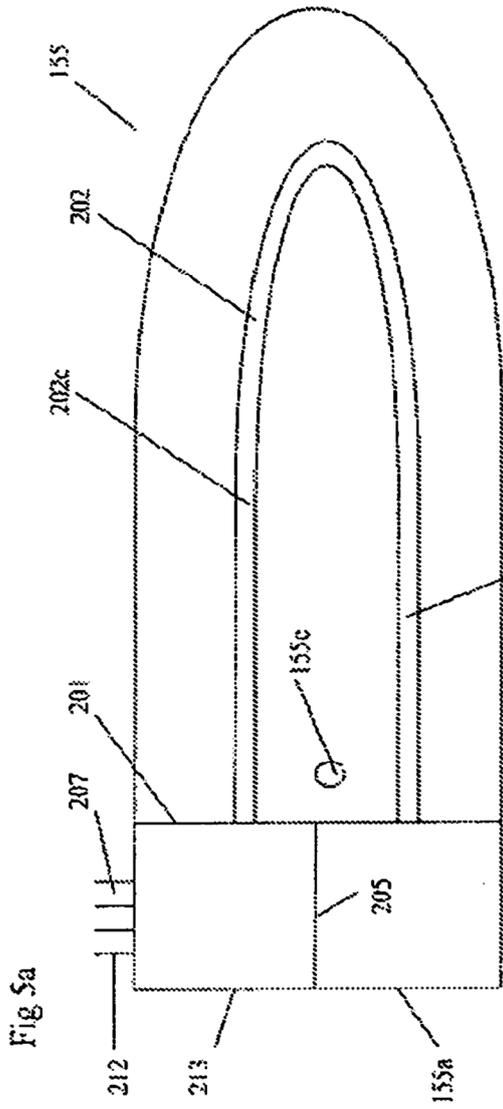


Figure 5C

