

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 676**

51 Int. Cl.:

C08J 11/02	(2006.01)
C08L 23/04	(2006.01)
B01D 11/00	(2006.01)
C08F 6/00	(2006.01)
B01D 15/00	(2006.01)
C08F 210/02	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.02.2012 PCT/US2012/025327**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.11.2012 WO12154242**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2012 E 12707189 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 2683764**

54 Título: **Proceso para reciclar disolvente usado en una reacción de polimerización basada en etileno**

30 Prioridad:

08.03.2011 US 201161450506 P

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

26.10.2018

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US**

72 Inventor/es:

**HYDE, STACEY;
CASTELLUCCIO, ANTHONY, J. y
GEMOETS, FREDERIK, E.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 687 676 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para reciclar disolvente usado en una reacción de polimerización basada en etileno

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un proceso para reciclar disolvente usado en una reacción de polimerización basada en etileno.

Antecedentes de la invención

Los procesos convencionales de polimerización basados en etileno que emplean un disolvente se conocen bien. Dichos procesos convencionales de polimerización basados en etileno incluyen, pero no se limitan a, proceso de polimerización en disolución, proceso de polimerización en suspensión, y combinaciones de los mismos, pero no incluyen procesos de polimerización en fase gaseosa o alta presión. Los procesos de polimerización en suspensión y disolución basados en etileno típicamente emplean uno o más reactores de bucle, reactores isotérmicos, reactores de flujo de tubería, reactores de tanque agitado, reactores discontinuos, en paralelo o en serie, y/o cualquier combinación de los mismos y típicamente utilizan catalizadores de coordinación. Después de la reacción de polimerización, en reacciones de polimerización basadas en etileno, la mezcla resultante, por ejemplo el interpolímero de etileno/alfa-olefina, y la corriente de disolvente típicamente se retiran del reactor y se aísla el interpolímero. Después de usarse en la reacción de polimerización, el disolvente contiene uno o más de una serie de subproductos de polimerización, que incluyen subproductos de catalizador, neutralizador de ácido y sus subproductos, agua, hidrógeno, etileno y comonomero. El disolvente se recupera típicamente a través de una unidad de recuperación de disolvente, es decir, intercambiadores de calor y tambor separador de líquido de vapor. Después de la recuperación, el solvente se puede reciclar nuevamente al sistema de polimerización. En algunos sistemas, el disolvente se envía a través de un lecho de purificación, que contiene un adsorbente, para retirar ciertos subproductos de reacción de polimerización, particularmente compuestos polares, tales como agua, antes de reciclarse a un reactor de polimerización.

Los adsorbentes utilizados en los lechos de purificación requieren regeneración después de cierto uso y, por lo tanto, se usan dos o más lechos de purificación para que al menos un lecho de purificación regenerado esté en línea, purificando una corriente de disolvente, mientras que un lecho de purificación casi saturado se desconecta para su regeneración. Cuando los lechos de purificación se intercambian de esta manera, se observa un descenso temporal de la eficacia del catalizador en algunos sistemas. Uno de los citados adsorbentes que, cuando se usa en un lecho regenerado se coloca en línea, provoca una disminución sustancial de la eficacia del catalizador es MOLSIV-13X, disponible de UOP, LLC. El MOLSIV-13X es silicato de aluminio alcalino que tiene la fórmula general, $\text{Na}_x[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot z \text{H}_2\text{O}$, donde no es un híbrido con alúmina.

El documento WO98/09995 A1 divulga el uso de inhibidores de la degradación de poliolefinas que se pueden añadir directamente al reactor de poliolefina. Sin embargo, antes de esto, el inhibidor preferentemente se purifica (usando adsorbentes) para eliminar las impurezas que podrían inhibir el catalizador del reactor. Sin embargo, no hay discusión alguna sobre los procesos y sistemas que encaminan las corrientes de disolvente usado a lechos adsorbentes para limpiar el disolvente después del uso y antes de que se recicle al reactor. El documento WO 06/009942 A1 es muy similar al documento WO 98/09995 A1, ya que los lechos adsorbentes se utilizan (en una configuración de laboratorio) para tratar una mezcla de disolvente, monómero y comonomeros antes de que la mezcla entre en el reactor, y no se comenta en absoluto el reciclado del disolvente; el disolvente usado y los monómeros que no han reaccionado se evaporan. El documento US2004/054091 A1 describe el uso de un adsorbente aguas abajo de un reactor para limpiar una corriente de disolvente usado, sin embargo, los adsorbentes son específicos para eliminar funcionalidades de trimetilsilano, y no hay comentario o reconocimiento alguno sobre el problema de que estos adsorbentes podrían tener un efecto negativo sobre el catalizador de polimerización, o comentario sobre el problema de los adsorbentes que tienen alta reactividad frente a alquenos. El documento US 3.153.027 comenta la polimerización de olefina usando solventes, y apunta que parece haber diferentes impurezas en solventes nuevos y usados, lo cual requiere otro enfoque para la purificación de disolventes usados. Sin embargo, no se hace mención o reconocimiento alguno a un posible problema de que el adsorbente afecte negativamente a la reactividad del catalizador de polimerización, o a la reactividad del adsorbente frente a alquenos.

La presente invención proporciona un proceso para reciclar el disolvente usado en un proceso de polimerización en disolvente basado en etileno, y un sistema para el mismo, que da como resultado una disminución de la eficacia del catalizador igual o menor de un 20 % cuando se intercambian los lechos de purificación.

Sumario de la invención

La presente invención es un proceso para reciclar un disolvente usado en una reacción de polimerización basada en etileno.

55 En una realización, la presente invención proporciona un proceso para reciclar disolvente usado en una polimerización basada en etileno, excluyendo procesos de polimerización en fase gaseosa, a alta presión y basados en radicales libres, que comprende: hacer pasar una corriente de disolvente que se ha usado en un primer reactor

- de polimerización de disolvente basado en etileno a través de un lecho de purificación en línea para producir una corriente de disolvente de reciclaje, donde la corriente de disolvente antes de pasar a través del lecho de purificación en línea comprende disolvente, etileno, hidrógeno, subproductos de polimerización y opcionalmente comonomero; y hacer pasar la corriente de disolvente de reciclaje desde el lecho de purificación en línea a un segundo reactor de polimerización de disolvente basado en etileno; en el que el segundo reactor de polimerización de disolvente basado en etileno exhibe una disminución de eficacia del catalizador igual o menor de un 20 % durante un período no mayor de cuarenta y ocho horas después de un intercambio del lecho de purificación en línea por un lecho de purificación regenerado que contiene un adsorbente que, al exponerse a un cloroetano y etileno produce igual o menos de 650 mg de dímero de etileno/(kg de adsorbente * h).
- 5
- 10 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para reciclar disolvente usado en una polimerización basada en etileno de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el primer y segundo reactores de polimerización de disolvente basados en etileno son el mismo reactor.
- En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para reciclar disolvente usado en una polimerización basada en etileno de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el primer y segundo reactores de polimerización de disolvente basados en etileno son reactores diferentes.
- 15
- En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para reciclar disolvente usado en una polimerización basada en etileno de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el adsorbente es un adsorbente híbrido de zeolita/alúmina modificada.
- En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para reciclar disolvente usado en una polimerización basada en etileno de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el adsorbente es un compuesto de alúmina-zeolita o híbrido que comprende un aluminosilicato de metal alcalino que tiene la fórmula general $Na_x[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O$ híbrido con alúmina.
- 20
- En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para reciclar el disolvente utilizado en una polimerización basada en etileno de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la disminución de la eficacia del catalizador es de un 12 % o menos.
- 25
- En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para reciclar el disolvente utilizado en una polimerización basada en etileno de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la disminución de eficacia del catalizador es de un 6 % o menos.
- En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para reciclar el disolvente utilizado en una polimerización basada en etileno de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la disminución de la eficacia del catalizador es de un 2 % o menos.
- 30
- En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para reciclar disolvente usado en una polimerización basada en etileno de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que al menos uno de los reactores de polimerización de disolvente basados en etileno primero y segundo contiene un catalizador de coordinación.
- 35
- En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para reciclar disolvente usado en una polimerización basada en etileno de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que al menos uno de los reactores de polimerización de disolvente basados en etileno primero y segundo contiene un catalizador de Ziegler-Natta.
- 40
- En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para reciclar disolvente usado en una polimerización basada en etileno de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que al menos uno de los reactores de polimerización de disolvente basados en etileno primero y segundo contiene un catalizador molecular, tal como un catalizador de geometría restringida.
- En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para reciclar disolvente usado en una polimerización basada en etileno de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el disolvente de reciclaje comprende adicionalmente un componente seleccionado entre el grupo que consiste en estearato de calcio, la reacción subproductos del estearato de calcio y combinaciones de los mismos.
- 45
- En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para reciclar disolvente usado en una polimerización basada en etileno de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el disolvente de reciclaje comprende además un componente seleccionado del grupo que consiste en una hidrotalcita o material de tipo hidrotalcita, subproductos de reacción de la hidrotalcita o el material de tipo hidrotalcita y combinaciones de los mismos.
- 50
- En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para reciclar disolvente usado en una polimerización basada en etileno de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el

adsorbente que tiene baja reactividad frente a alquenos es un compuesto de alúmina-zeolita que comprende un aluminosilicato de metal alcalino que tiene la fórmula general $\text{Na}_x[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot z \text{H}_2\text{O}$ híbrido con alúmina.

5 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para reciclar el disolvente utilizado en una polimerización basada en etileno de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el reactor de polimerización de disolvente a base de etileno es un reactor de polimerización en disolución.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para reciclar disolvente usado en una polimerización basada en etileno de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el reactor de polimerización de disolvente basado en etileno es un reactor de suspensión.

10 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para reciclar disolvente usado en una polimerización basada en etileno de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la polimerización en disolución o el reactor en suspensión comprende uno o más reactores de bucle, reactores isotérmicos, reactores de flujo de tubería, reactores de tanque agitado, reactores discontinuos en paralelo o en serie o combinaciones de los mismos.

15 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para reciclar disolvente usado en una polimerización basada en etileno que consiste esencialmente en: hacer pasar una corriente de disolvente que se ha usado en un primer reactor de polimerización de disolvente basado en etileno a través de un lecho de purificación en línea para producir una corriente de disolvente de reciclaje, donde la corriente de disolvente antes de pasar a través del lecho de purificación en línea comprende disolvente, etileno, hidrógeno, subproductos de polimerización y opcionalmente comonomero; y hacer pasar la corriente de disolvente de reciclaje desde el lecho de purificación en línea a un segundo reactor de polimerización de disolvente basado en etileno; en el que el segundo reactor de polimerización en disolvente basado en etileno exhibe una disminución de eficacia del catalizador igual o menor de un 20 % durante un período de no más de cuarenta y ocho horas después de un intercambio del lecho de purificación en línea por un lecho de purificación regenerado que contiene un adsorbente que tiene baja reactividad frente a alquenos.

25 Breve descripción de los dibujos

Con el propósito de ilustrar la invención, se muestra en los dibujos una forma que es ejemplar; entendiéndose, sin embargo, que la presente invención no está limitada a las configuraciones e instrumentos precisos mostrados.

30 La **Fig. 1** es un gráfico que ilustra las posiciones de lecho de un lecho de purificación que contiene un adsorbente que no tiene una baja reactividad frente a alquenos (MOLSIV-13X) (lecho 1) y un lecho de purificación que contiene un adsorbente que tiene una baja reactividad frente a alquenos (específicamente AZ -300) (lecho 2) y la eficiencia del catalizador durante un proceso de intercambio desde el lecho 1 al lecho 2 de acuerdo con el Ejemplo 1 de la Invención;

35 La **Fig. 2** es un gráfico que ilustra las posiciones de lecho de un lecho de purificación que contiene un adsorbente que no tiene una baja reactividad frente a alquenos (MOLSIV-13X) (lecho 1) y un lecho de purificación que contiene un adsorbente que tiene una baja reactividad frente a alquenos (específicamente AZ -300) (lecho 2) y la eficiencia del catalizador durante un proceso de intercambio del lecho 1 al lecho 2 de acuerdo con el Ejemplo 2 de la Invención;

40 La **Fig. 3** es un gráfico que ilustra las posiciones de lecho de un lecho de purificación que contiene un adsorbente que no tiene una baja reactividad frente a alquenos (MOLSIV-13X) (lecho 1) y un lecho de purificación que contiene un adsorbente que tiene una baja reactividad frente a alquenos (específicamente AZ -300) (lecho 2) y la eficiencia del catalizador durante un proceso de intercambio desde el lecho 1 al lecho 2 de acuerdo con el Ejemplo 3 de la Invención;

45 La **Fig. 4** es un gráfico que ilustra las posiciones de lecho de un lecho de purificación que contiene un adsorbente que no tiene una baja reactividad frente a alquenos (MOLSIV-13X) (lecho 1) y un lecho de purificación que contiene un adsorbente que tiene una baja reactividad frente a alquenos (específicamente AZ -300) (lecho 2) y la eficiencia del catalizador durante un proceso de intercambio desde el lecho 1 al lecho 2 de acuerdo con el Ejemplo 4 de la Invención; y

50 La **Fig. 5** es un gráfico que ilustra las posiciones de lecho de un lecho de purificación que contiene un adsorbente que tiene una baja reactividad frente a alquenos (específicamente AZ-300) (lecho 2) y un lecho de purificación que contiene un adsorbente que no tiene una reactividad baja frente a alquenos (MOLSIV - 13X) (lecho 1) y la eficiencia del catalizador durante un proceso de intercambio desde el lecho 2 al lecho 1 de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 1.

55 La **Fig. 6** es un gráfico que ilustra las posiciones del lecho de dos lechos de purificación (lechos 1 y 2), cada uno de los cuales contiene un adsorbente que no tiene una baja reactividad frente a alquenos (específicamente MOLSIV-13X) y la eficiencia del catalizador durante un proceso de intercambio desde el lecho 1 a la cama 2 de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 2.

Descripción detallada de la invención

Definiciones

- 5 La expresión "polimerización en disolvente basado en etileno" se refiere a un proceso de polimerización que utiliza uno o más disolventes y un catalizador de coordinación. Los procesos de "polimerización de disolventes basados en etileno" excluyen los procesos de polimerización en fase gas, de alta presión y basados en etileno.
- La expresión "reactor de polimerización de disolvente basado en etileno" se refiere a cualquier reactor o combinación de reactores útiles en polimerización de disolventes basados en etileno, que incluye uno o más reactores de bucle, reactores isotérmicos, reactores de flujo de tuberías, reactores de tanques agitados, reactores discontinuos, en paralelo o serie, y/o cualquier combinación.
- 10 La expresión "catalizador de coordinación" significa un catalizador utilizado en la polimerización por adición, tal como un catalizador de Ziegler-Natta, un catalizador molecular, tal como un catalizador de geometría restringida, o una combinación de los mismos.
- El término "lineal" en referencia a un polímero significa que la cadena principal del polímero carece de ramificaciones de cadena larga medibles o demostrables; por ejemplo, el polímero está sustituido con un promedio de menos de 0,01 ramificaciones largas por cada 1000 carbonos.
- 15 El término "polímero" se refiere a un compuesto polimérico preparado por medio de polimerización de monómeros, ya sea el mismo o un tipo diferente de "comonómero"). El término genérico polímero abarca por lo tanto el término "homopolímero", inusualmente empleado para hacer referencia a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, y el término "interpolímero" como se define en la presente memoria.
- 20 El término "interpolímero" se refiere a un polímero preparado mediante polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye copolímeros, habitualmente empleados para hacer referencia a un polímero preparado a partir de dos monómeros diferentes, y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros. La expresión "interpolímero de etileno/ α -olefina" significa un polímero que tiene unidades derivadas de etileno y unidades derivadas de un comonómero de α -olefina.
- 25 La expresión "polímero basado en etileno" se refiere a un polímero que contiene más de un 50 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno (basado en la cantidad total de monómero polimerizable) y, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero.
- La expresión "interpolímero de etileno/ α -olefina" se refiere a un interpolímero que contiene más de 50 unidades en moles por ciento derivadas de etileno (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables) y al menos una α -olefina.
- 30 La expresión "lechos de purificación" significa cualquier recipiente capaz de albergar el adsorbente, que incluye, por ejemplo, un recipiente con una rejilla para evitar que el adsorbente migre desde el recipiente a otros componentes del proceso.
- La expresión "baja reactividad frente a alquenos" aplicado a los adsorbentes significa que la exposición del adsorbente a un clorooctano y etileno produce igual o menos de 650 mg de dímero de etileno/(kg de adsorbente·h).
- 35 La expresión "eficacia del catalizador" se refiere a la medición del cálculo del balance de masa de la cantidad de polímero que se produce por la cantidad utilizada de metal de transición de catalizador activo.
- La expresión "disminución de eficiencia del catalizador" se refiere a la mayor disminución de la "eficiencia del catalizador" durante no más de cuarenta y ocho horas después del momento en que comienza el proceso de intercambio de lecho de purificación, basado en la eficiencia del catalizador inmediatamente antes del inicio del proceso de intercambio de lecho de purificación.
- 40 La expresión "posición del lecho" se refiere al porcentaje del lecho que está recibiendo y purificando en línea el solvente usado, donde menos de un 20 % significa que el lecho está fuera de línea y un 100 % significa que el lecho está completamente en línea.
- 45 La expresión "metal de transición" significa cualquier metal de los Grupos IVB, VB, VIB, VIIB o VIII de la Tabla Periódica.
- La expresión "subproductos de polimerización" significa cualquier compuesto, distinto del producto de interpolímero deseado, que se produce en el reactor de polimerización, que incluye, pero no se limita a, subproductos de catalizador, neutralizador de ácido, subproductos de neutralizador de ácido, agua, hidrógeno, etileno y comonómero.

50

Realizaciones preferidas

La presente invención es un proceso para reciclar disolvente usado en una reacción de polimerización basada en etileno.

5 El proceso para reciclar disolvente usado en una polimerización basada en etileno según la presente invención comprende: hacer pasar una corriente de disolvente que se ha usado en un primer reactor de polimerización de disolvente basado en etileno a través de un lecho de purificación en línea para producir una corriente de disolvente de reciclaje, en el que la corriente de disolvente antes de pasar a través del lecho de purificación en línea comprende disolvente, etileno, hidrógeno, subproductos de polimerización y opcionalmente comonomero; y hacer pasar la corriente de disolvente de reciclaje desde el lecho de purificación en línea a un segundo reactor de polimerización de disolvente basado en etileno; en el que el segundo reactor de polimerización en disolvente basado en etileno exhibe una disminución de eficiencia del catalizador igual o menor de un 20 % durante un período de no más de cuarenta y ocho horas después de un intercambio del lecho de purificación en línea por un lecho de purificación regenerado que contiene un adsorbente que tiene baja reactividad frente a alquenos.

15 Se puede proporcionar un sistema para reciclar un disolvente usado en una reacción de polimerización basada en etileno.

20 El sistema para reciclar un disolvente usado en una reacción de polimerización basada en etileno comprende: un reactor de polimerización de disolvente basado en etileno, en el que el reactor de polimerización de disolvente basado en etileno utiliza un disolvente produciendo de este modo una corriente de disolvente; un lecho de purificación en línea, en el que el lecho de purificación está configurado para aceptar la corriente de disolvente; y un lecho de purificación regenerado que contiene un adsorbente que tiene una baja reactividad frente a alquenos, en el que los lechos de purificación en línea y regenerado están configurados para permitir un intercambio entre los lechos para aceptar la corriente de disolvente.

El proceso y el sistema se pueden utilizar en cualquier reactor convencional de polimerización de disolvente basado en etileno o cualquier sistema que comprenda un reactor de polimerización de disolvente basado en etileno.

25 El proceso y el sistema proporcionan una disminución en la eficiencia del catalizador igual o menor de 20 %. Todos los valores individuales y subintervalos de igual o menor de un 20 % se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la disminución de la eficiencia del catalizador puede ser desde un límite inferior de un 0 %, 1 %, 6 %, 10 % o 15 % hasta un límite superior de un 2 %, 5 %, 9 %, 12 %, 15 %, 17 % o 20 %. Por ejemplo, la disminución de la eficiencia del catalizador puede estar dentro del intervalo de un 0 % a un 20 %, o en la alternativa, la disminución de eficiencia del catalizador puede estar en el rango de un 0 % a un 12 %, o en la alternativa, la disminución de eficiencia del catalizador puede estar dentro del intervalo de un 0 % a un 6 %, o en la alternativa, la disminución de la eficiencia del catalizador puede estar dentro del intervalo de un 6 % a un 12 %.

35 El proceso y el sistema utilizan un catalizador de coordinación. En una realización específica, el catalizador es un catalizador de Ziegler-Natta. En otra realización, el catalizador es un catalizador molecular, tal como un catalizador de geometría restringida.

En realizaciones específicas, el catalizador es uno cualquiera de los catalizadores moleculares divulgados en la patente de Estados Unidos N°. 6420507 y el documento WO 9715583.

40 En algunas realizaciones, el primer reactor de disolvente basado en etileno es un reactor de polimerización en disolución. Alternativamente, el primer reactor de disolvente basado en etileno puede ser un reactor de polimerización en suspensión.

En algunas realizaciones, el segundo reactor de disolvente basado en etileno es un reactor de polimerización en disolución. Alternativamente, el segundo reactor de disolvente basado en etileno puede ser un reactor de polimerización en suspensión.

45 El primer y segundo reactores de polimerización de disolvente basados en etileno pueden ser el mismo reactor. En realizaciones alternativas, los reactores de polimerización de disolvente basados en etileno primero y segundo pueden ser reactores diferentes.

El primer reactor de polimerización de disolvente basado en etileno puede seleccionarse entre el grupo que consiste en uno o más reactores de bucle, reactores isotérmicos, reactores de flujo de tubería, reactores de tanque agitado, reactores discontinuos, en paralelo o en serie, y/o cualquier combinación de los mismos.

50 El segundo reactor de polimerización de disolvente basado en etileno puede seleccionarse del grupo que consiste en uno o más reactores de bucle, reactores isotérmicos, reactores de flujo de tubería, reactores de tanque agitado, reactores discontinuos, en paralelo o en serie, y/o cualquier combinación de los mismos.

Los lechos de purificación que pueden usarse en el proceso de la invención incluyen cualquier recipiente capaz de albergar el adsorbente. Ejemplos de recipientes adecuados incluyen tanques, tubos y tambores. En algunas

realizaciones, los lechos de purificación incluyen además una pantalla para mantener el adsorbente en el lecho. El lecho de purificación útil en la invención puede configurarse para aceptar el disolvente por cualquier medio apropiado, que incluye, por ejemplo, la comunicación fluida directa o indirecta con el(los) reactor(es) de polimerización. En realizaciones alternativas, los lechos de purificación no están en comunicación fluida con el(los) reactor(es) de polimerización y la corriente de disolvente se transfiere por lotes a los lechos de purificación.

Los adsorbentes útiles en la invención incluyen compuestos de alúmina-zeolita que tienen una baja reactividad frente a alquenos. Un ejemplo de tal adsorbente está disponible en UOP como AZ-300, que es un compuesto o híbrido de alúmina-zeolita, que comprende un silicato de aluminio alcalino, que tiene la fórmula general $\text{Na}_x[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot z \text{H}_2\text{O}$ híbrido con alúmina.

Los adsorbentes que tienen una baja reactividad frente a alquenos incluyen aquellos compuestos de alúmina-zeolita que, tras la exposición a un cloro-octano y etileno producen igual o menos de 650 mg de dímero de etileno/(kg de adsorbente * h). Todos los valores individuales y subintervalos iguales o menores de 650 mg de dímero de etileno/(kg de adsorbente * h) se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la producción de dímero puede ser desde un límite superior de 100, 200, 300, 400, 500, 600 o 650 mg de dímero de etileno/(kg de adsorbente * h).

En una realización, tanto los lechos de purificación en línea como los regenerados contienen un adsorbente que tiene una baja reactividad frente a alquenos. En una realización alternativa, el lecho de purificación en línea contiene un adsorbente que no tiene una baja reactividad frente a alquenos.

En otra realización más, los lechos de purificación regenerados y en línea contienen ambos adsorbente que comprende un compuesto de alúmina-zeolita. En una realización alternativa, solo el lecho regenerado contiene un compuesto de alúmina-zeolita.

En otra realización más, tanto el lecho regenerado como el lecho en línea contienen compuesto de alúmina-zeolita o híbrido, que comprende un silicato de aluminio alcalino, que tiene la fórmula general $\text{Na}_x[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot z \text{H}_2\text{O}$ híbrido con alúmina. En una realización alternativa, solo el lecho regenerado contiene compuesto de alúmina-zeolita, que comprende un silicato de aluminio alcalino, que tiene la fórmula general $\text{Na}_x[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot z \text{H}_2\text{O}$ híbrido con alúmina.

Proceso de polimerización en fase de disolución

Cualquier proceso convencional de polimerización en fase de disolución que use uno o más reactores de bucle, reactores isotérmicos y combinaciones de los mismos se puede emplear en el proceso de la invención. Un ejemplo de tal proceso de polimerización en disolución se puede encontrar en el documento WO 97/036942. Las condiciones de polimerización en disolución utilizan un disolvente para los respectivos componentes de la reacción. Los disolventes preferidos incluyen aceites minerales y los diversos hidrocarburos que son líquidos a temperaturas de reacción. Los ejemplos ilustrativos de disolventes útiles incluyen alcanos tales como pentano, isopentano, hexano, heptano, octano y nonano, así como mezclas de alcanos que incluyen queroseno e ISOPAR E, disponibles de Exxon Chemicals Inc.; cicloalcanos tales como ciclohexano y cicloheptano; y aromáticos tales como benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno y dietilbenceno. El disolvente estará presente en una cantidad suficiente para evitar la separación de fases en el reactor. A medida que el solvente funciona para absorber calor, menos disolvente conduce a un reactor menos adiabático. La relación disolvente:etileno (base en peso) típicamente es de 2,5:1 a 12:1.

En general, se produce un proceso de polimerización en fase de disolución en uno o más reactores bien agitados tales como uno o más reactores de bucle o uno o más reactores adiabáticos esféricos, a una temperatura en el intervalo de 80 a 300°C y a presiones manométricas dentro del intervalo de 2,1 a 7 MPa (300 a 1000 psig). El tiempo de residencia en el proceso de polimerización en fase de disolución está típicamente dentro del intervalo de 2 a 30 minutos. El etileno, el disolvente, la composición de catalizador de coordinación, y opcionalmente uno o más comonomeros se alimentan continuamente al reactor. Ejemplos de composiciones de catalizador de coordinación en estas realizaciones incluyen, por ejemplo, catalizadores de Ziegler-Natta, como se describe en la presente memoria.

Después de que la disolución de polímero abandone el reactor, se pueden añadir agentes de inactivación de catalizador y/o neutralizadores de ácido a la disolución. Por ejemplo, los neutralizadores de ácido pueden ser hidrotalcita natural o sintética. Los ejemplos de compuestos de hidrotalcita sintética incluyen: $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (hidrotalcita natural, que se puede producir por vía sintética), $\text{Mg}_{4,5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_{4,5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3$, $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_5\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{10}\text{CO}_3 \cdot 1,7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_3\text{ZnAl}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Mg}_3\text{ZnAl}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3$. Las hidrotalcitas sintéticas que están disponibles comercialmente incluyen, por ejemplo, las disponibles de Kisuma Chemicals BV, bajo el nombre DHT-4A. Después de que la disolución de polímero abandone el reactor, el disolvente con monómero de etileno no convertido y el comonomero de 1-octeno se pueden retirar de la disolución de polímero a través de un sistema de desvolatilización, y luego se pueden reciclar. Las impurezas se pueden retirar de la corriente reciclada antes de la entrada de nuevo en el reactor. El polímero fundido se puede, por ejemplo, bombear a través de una boquilla especialmente diseñada para la formación de pellas bajo el agua. Las pellas se transfieren a tamices de clasificación para retirar las partículas con

tamaños por encima y por debajo de los deseados. Las pellas terminadas se transfieren luego a dispositivos de almacenamiento.

Procesos de polimerización en suspensión

5 Se puede utilizar cualquier proceso convencional en suspensión en la invención. En general, un proceso en suspensión comprende tres fases en la mezcla de reacción: una fase líquida formada por un diluyente de hidrocarburo inerte; una fase gaseosa que consiste en etileno, hidrógeno y un comonómero (en algunos casos para producir LLDPE); y una fase sólida que consiste en partículas, cada una de las cuales sirve como un micro-reactor. Dos tipos de reactores se usan con mayor frecuencia para la polimerización en fase de suspensión: reactores de tanque agitado (o autoclave) y reactores de bucle de doble tubo. A menudo se emplea un diluyente de hidrocarburo ligero, tal como isobutano, en el proceso de suspensión con el reactor de bucle, mientras que se usa un diluyente de hidrocarburo pesado, tal como n-hexano o n-heptano, en el proceso de suspensión con el reactor de autoclave. Se usan diversos sistemas de catalizador en los procesos comerciales de suspensión: Ziegler avanzado, Ziegler-Natta, cromo y metaloceno. Los ejemplos de catalizadores útiles en un proceso de polimerización en fase de suspensión incluyen aquellos divulgados en los documentos WO9719959, US 5414180, US 5354721, US 5543376 y US 15 4364855. Un proceso en suspensión típicamente emplea temperaturas desde 0°C hasta una temperatura justo por debajo de la temperatura a la que el polímero resultante se vuelve sustancialmente soluble en el medio de polimerización inerte. Las temperaturas preferidas son de 40°C a 115°C.

Un ejemplo de proceso en fase de suspensión utiliza un reactor de tanque agitado con un sistema catalítico de sitio único. Tal catalizador comprende dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio ((Cp) 2ZrCl₂), tri-isobutilaluminio (TIBA) como cocatalizador y un soporte de sílice modificada activado por dimetilnilinio-4-((4'-hidroxifenil)fenil)tris (perfluorofenilo)-borato suspendido en n-hexano. Se alimentan etileno y un comonómero, 1-buteno, al reactor y se mantiene a 70°C y 2,1 MPa.

La suspensión de polietileno del reactor, que contiene aproximadamente un 34 % en peso de sólidos en n-hexano, se envía a un separador de vapor, donde se eliminan etileno residual no convertido y otros compuestos volátiles junto con algo de n-hexano. La suspensión polimérica separada se centrifuga posteriormente antes de que la torta húmeda polimérica se seque en un dispositivo de secado de lecho fluido. El polímero seco se somete a formación de compuestos y pellas antes de su envasado y envío para almacenamiento.

La mezcla separada se condensa y se decanta para recuperar n-hexano bruto, que se combina con la mezcla líquida procedente de la operación de centrifugado. El n-hexano bruto combinado se destila para retirar los extremos pesados y ligeros, y para recuperar el n-hexano destilado. El n-hexano destilado se puede enfriar luego y hacer pasar a través de un lecho adsorbente que contiene un adsorbente de baja reactividad frente a alquenos. Alternativamente, el n-hexano bruto se puede tratar únicamente con el lecho adsorbente sin destilación. En otra alternativa más, el n-hexano bruto se puede tratar primero haciendo pasar a través del lecho adsorbente seguido de destilación.

35 Polímeros basados en etileno

Los polímeros basados en etileno se pueden preparar de acuerdo con el proceso de la invención que utiliza un Ziegler-Natta o catalizador molecular, tal como un catalizador de geometría restringida. Los ejemplos de polímeros lineales basados en etileno incluyen polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). Las poliolefinas adecuadas incluyen, pero sin limitación, interpolímeros de etileno/alfa-olefina, homopolímeros de etileno y mezclas de los mismos.

El polímero basado en etileno lineal puede comprender unidades derivadas de uno o más copolímeros de alfa-olefina siempre que haya al menos 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado en el polímero.

El polietileno de alta densidad (HDPE) puede tener un intervalo de densidad de 0,94 a 0,97 g/cm³. El HDPE es típicamente un homopolímero de etileno o interpolímero de etileno y bajos niveles de uno o más copolímeros de alfa-olefina. El HDPE contiene relativamente pocas cadenas ramificadas en relación con los diversos copolímeros de menos de un 5 % en moles de las unidades derivadas de uno o más comonómeros de alfa-olefina.

Los polímeros basados en etileno lineal tales como polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y polietileno de densidad ultrabaja (ULDPE) se caracterizan por una ausencia de ramificación de cadena larga, en contraste con los polímeros basados en etileno altamente ramificados y poco cristalinos como LDPE. Los polímeros heterogéneos basados en etileno lineales tales como LLDPE se pueden preparar por medio de polimerización en disolución o suspensión de etileno y uno o más comonómeros de alfa-olefina en presencia de un catalizador Ziegler-Natta, mediante un proceso tal como se divulga en la patente de Estados Unidos N^o. 4.076.098 (Anderson, et al.). Las discusiones relevantes de estas dos clases de materiales y sus métodos se encuentran en la patente de Estados Unidos N^o. 4.950.541 (Tabor, et al.) Otras patentes y publicaciones para preparar LLDPE incluyen los documentos 55 WO 2008/0287634, US 4198315, US 5487938, EP0891381 y US 5977251.

Un comonómero de α -olefina puede tener, por ejemplo, de 3 a 20 átomos de carbono. Preferentemente, el comonómero de alfa-olefina puede tener de 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de α -olefina a modo de

ejemplo incluyen, pero no se limitan a 1-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 4,4-dimetil-1-penteno, 3-etilen-1-penteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno .

Métodos de ensayo

5 **Eficiencia del catalizador**

La eficiencia del catalizador es una medición del cálculo de balance de masas de la cantidad de polímero que se produce por la cantidad utilizada de metal de transición de catalizador activo.

Reactividad frente a alquenos

La actividad del catalizador de adsorbentes para reacciones de oligomerización se cuantificó de la siguiente manera:

10 En el interior de una caja seca, se añadieron 25 g del adsorbente y 250 ml de 1-octeno purificado en un vial. El vial se tapó adecuadamente y se almacenó en un horno a 80°C durante exactamente 7 horas (h). La fase líquida se analizó posteriormente mediante cromatografía de gases (GC) para determinar el contenido total de dímeros de octeno (véase la Tabla 1). El contenido total de dímeros se cuantificó aplicando una línea de calibración basada en masa para dodecano sobre la suma de todos los picos que eluyen entre 13,5 y 18,5 minutos (picos que eluyen
15 alrededor de hexadecano). Después de la substracción del contenido de dímero de la muestra en blanco (1-octeno), la concentración total de dímeros se transformó en una actividad de dimerización de 1 octeno puro basada en 7 h a 80°C, dividiendo la masa de dímeros producidos entre la masa de adsorbente y entre el tiempo de reacción de 7 h. La actividad de dimerización de 1 octeno puro se expresó en unidades de dímero de mg de etileno/(kg de adsorbente * h).

20 **Tabla 1**

GC	HP6890 +
Columna	Tipo HP-5, 30 m x 0,320 mm, df = 0,25 µm
Presión de columna	0,06 MPa manométricos (8,7 psig) (10 min), rampa 0,02 MPa manométricos (2,9 psig)/min a 0,12 MPa manométricos (17,4 psig) (47 min)
Portador	N ₂
Programa temperatura	de 80°C (5 min), rampa 5°C/min a 120°C, 10°C/min a 200°C (39 min)
Técnica de inyección	Enfriamiento-en-columna
Temperatura del inyector	del seguimiento-horno +3°C
Volumen de inyección	de 0,5 µl
Detector	FID (300°C)

Las actividades de dimerización de 1 octeno de MOLSIV-13X y AZ-300 (ambas disponibles de UOP, LLC) después de 7 h a 80°C se muestran en la Tabla 2 y se expresan en mg de dímero de etileno/(kg de adsorbente · h). Pristine AZ-300 no posee actividad apreciable para la dimerización de 1-octeno, mientras que MOLSIV-13X exhibe
25 claramente actividad de dimerización. La actividad de dimerización se potencia en gran medida después de exponer los adsorbentes a 1-clorooctano (uno de los cloroalcanos presentes en el disolvente de reciclado). Cuando los adsorbentes se han expuesto a 1-cloroalcanos antes o simultáneamente con la exposición a 1-octeno, la diferencia en la actividad de dimerización entre AZ-300 y MOLSIV-13X es mayor. El AZ-300 tratado con cloroalcano muestra una mayor actividad de dimerización que el Pristine AZ-300. Sin embargo, el AZ-300 tratado con cloroalcano muestra una actividad de dimerización sustancialmente menor que el MOLSIV-13X tratado con cloroalcano.
30

Tabla 2

	MOLSIV-13X	AZ-300
Adsorbente Pristine*	130	-7
Muestra tratada con 1-clorooctano**	11400	620
Muestra de planta gastada***	1780	----

* Adsorbente previamente no utilizado regenerado bajo flujo de nitrógeno a 275°C durante 16 h.
 ** Adsorbente sumergido en un vial lleno de 1-clorooctano durante 16 h dentro de la caja seca, después de lo cual el líquido se decantó del adsorbente y se regeneró el adsorbente bajo flujo de nitrógeno a 275°C durante 16 h.
 *** Adsorbente regenerado bajo flujo de nitrógeno a 275°C durante 16 h.

5 Para determinar si el tratamiento con cloro podría simular la disminución de la eficacia del catalizador observada en plantas comerciales, se inyectaron 50 ml (o 10 ml en el caso de la muestra MOLSIV-13X tratada con 1-clorooctano) de una corriente de disolvente que se puso en contacto con los adsorbentes durante 7 h a 80°C en un reactor discontinuo que llevaba a cabo una polimerización de etileno con un catalizador Ziegler Natta (y cocatalizador de trietilaluminio). Este procedimiento de contacto/inyección se repitió varias veces y se compararon las eficiencias de catalizador resultantes con las de los ensayos de blanco convencional. Las eficiencias relativas del catalizador resultantes se enumeran en la Tabla 3. Mientras que MOLSIV-13X de planta gastado y de Pristine no indujeron ninguna pérdida de eficacia del catalizador, el MOLSIV-13X tratado con cloruro lo hizo claramente. El AZ-300 tratado con cloruro, por otro lado, no indujo ningún efecto sobre la eficacia del catalizador.

Tabla 3

	MOLSIV-13X	AZ-300
Adsorbente Pristine*	100 %	
Muestra tratada con 1-clorooctano**	30 %	100 %
Muestra de planta gastada***	100 %	

*. Adsorbente previamente no utilizado regenerado bajo flujo de nitrógeno a 275°C durante 16 h.
 ** Adsorbente sumergido en un vial lleno de 1-clorooctano durante 16 h en caja seca, después de lo cual el líquido se decantó del adsorbente y el adsorbente se regeneró bajo flujo de nitrógeno a 275°C durante 16 h.
 *** Adsorbente regenerado bajo flujo de nitrógeno a 275°C durante 16 h.

Ejemplos

15 Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, pero no están destinados a limitar el alcance de la misma. Los ejemplos de la presente invención demuestran que el uso de un adsorbente con baja reactividad frente a alquenos tiene como resultado una disminución de la eficiencia del catalizador igual o menor de un 20 %.

20 Cada uno de los Ejemplos de Proceso Comparativo y de la Invención se llevó a cabo usando un reactor de polimerización en disolución con un catalizador de coordinación (por ejemplo, catalizador de Ziegler-Natta) y cocatalizador de trietilaluminio.

25 Los reactores de polimerización en disolución continuos requieren alimentaciones purificadas para garantizar una eficiencia de catalizador aceptable. Estas alimentaciones incluyen disolvente nuevo, monómero, comonómero opcional e hidrógeno. Además, todos los flujos de reciclaje también deberían ser de suficiente pureza a medida que la alimentación nueva fluye al reactor. El efluente de la sección de reacción de la disolución (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes del catalizador y polímero disuelto) se pone en contacto con el agente de inactivación del catalizador, tal como agua, y el neutralizador de ácido, tal como DHT-4A, para detener la reacción. DHT-4A es un material de tipo hidrotalcita sintética, disponible de Mitsui & Co. Además, se añaden

diversos aditivos, tal como antioxidantes, en este momento. Luego, la corriente atraviesa un conjunto de elementos de mezcla estáticos para dispersar uniformemente la el agente de inactivación del catalizador y cualesquiera aditivos.

Después de la adición de agente de inactivación del catalizador/aditivo, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes del catalizador y polímero disuelto) entra en un sistema de separación y desvolatilización de dos etapas, donde el polímero se retira del disolvente, hidrógeno y monómero que no ha reaccionado y comonómero. Las impurezas pueden retirarse de la corriente reciclada antes de entrar nuevamente en el reactor. La masa fundida de polímero separada y desvolatilizada se bombea a través de una boquilla especialmente diseñada para la formación de pellas bajo el agua, se corta en pellas sólidas uniformes, se seca y se transfiere a una tolva. Después de la validación de las propiedades iniciales del polímero, las pellas sólidas de polímero se transfieren a dispositivos de almacenamiento.

Las porciones no poliméricas retiradas en la etapa de desvolatilización pasan a través de diversos equipos que separan la mayor parte del monómero que se retira o purga del sistema. La mayor parte del disolvente y el comonómero se reciclan de nuevo al reactor después de pasar a través de lechos de purificación. Este disolvente todavía puede tener un comonómero que no ha reaccionado que está fortificado con comonómero nuevo antes de la re-entrada en el reactor. Esta fortificación del comonómero es una parte esencial del método de control de densidad del producto. Este disolvente de reciclaje puede contener algo de hidrógeno disuelto que luego se fortifica con hidrógeno nuevo para alcanzar el objetivo de peso molecular del polímero. Una porción de disolvente abandona temporalmente el sistema y se hace pasar a través de un lecho de purificación y luego se recicla de nuevo al reactor de polimerización.

Una vez que el lecho en línea está casi saturado, los lechos de purificación se intercambian, con lo que se pone en línea un lecho regenerado y se desconecta el lecho casi saturado. Cuando se desconecta un lecho de purificación, se somete a regeneración de bucle cerrado usando tratamiento de nitrógeno bajo calor.

En cada uno de los Ejemplos de la invención, el lecho 1 contiene el adsorbente MOLSIV-13X (ilustrado por triángulos en cada Figura 1-4) y el lecho 2 contiene el adsorbente AZ-300 (ilustrado por círculos grandes en cada una de las Figuras 1-4). La eficiencia del catalizador se ilustra mediante una línea con círculos pequeños en cada una de las Figuras 1-4. En los Ejemplos de la invención 1-4, el lecho 1 se desconecta y el lecho 2 se pone en línea. Las Figuras 1-4 ilustran que la mayor disminución de eficiencia exhibida por un lecho de purificación con adsorbente AZ-300 conectado en línea durante un cambio de lecho de purificación es de un 20 % (Fig. 4) y se puede lograr una disminución de la eficiencia del catalizador de un 0 % (Fig. 1). También se observaron disminuciones de eficiencia del catalizador de un 6 % (Figura 2) y un 12 % (Figura 3). La Tabla 4 proporciona las condiciones de reacción usadas en los Ejemplos de la Invención 1-4.

Tabla 4

	Temperatura del primer reactor (°C)	Temperatura del segundo reactor (°C)	Relación Al:Ti	Neutralizador de Ácido
Ej. Inv. 1 Fig. 1	170	186,8	4,0	DHT-4A
Ej. Inv. 2 Fig. 2	202	220,9	3,0	DHT-4A
Ej. Inv. 3 Fig. 3	187	202,9	3,7	DHT-4A
Ej. Inv. 4 Fig. 4	174	193,1	4,0	DHT-4A

En el Ejemplo Comparativo 1, el lecho 1 contiene MOLSIV-13X (ilustrado por triángulos en cada Figura 5) y el lecho 2 contiene AZ-300 (ilustrado por círculos grandes en cada una de las Figuras 5). En el Ejemplo comparativo 1, el lecho 1 se pone en línea y el lecho 2 se desconecta. La eficiencia del catalizador se ilustra mediante una línea con círculos pequeños en la Fig. 5. Como se puede apreciar en la Fig. 5, cuando el lecho de purificación MOLSIV-13X se pone en línea, la reacción de polimerización experimenta un 33 % de disminución en la eficiencia del catalizador.

En el Ejemplo Comparativo 2, el lecho 1 y el lecho 2 contenían cada uno MOLSIV-13X. La Fig. 6 ilustra la eficiencia del catalizador cuando el lecho 1 se intercambia con el lecho 2 para el Ejemplo Comparativo 2. Como se puede apreciar en la Fig. 6, se observó una disminución de la eficiencia del catalizador de un 25 %. La Tabla 5 proporciona las condiciones del proceso para cada uno de los Ejemplos Comparativos 1 y 2.

Tabla 5

	Temperatura del primer reactor (°C)	Temperatura del segundo reactor (°C)	Relación Al:Ti	Neutralizador de Ácido
Ej. Comp.1 Fig. 5	187	203,2	3,4	DHT-4A
Ej. Comp. 2 Fig. 6	174	189,3	3,7	DHT-4A

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para reciclar disolvente usado en un proceso de polimerización basado en etileno, excluyendo los procesos de polimerización a base de radicales libres, alta presión y fase gaseosa, que comprende:
- 5 hacer pasar una corriente de disolvente que se ha usado en un primer reactor de polimerización de disolvente basado en etileno a través de un lecho de purificación en línea para producir una corriente de disolvente de reciclaje,
- en el que la corriente de disolvente antes de pasar a través del lecho de purificación en línea comprende disolvente, etileno, hidrógeno, subproductos de polimerización y opcionalmente comonomero; y
- 10 hacer pasar la corriente de disolvente de reciclado desde el lecho de purificación en línea a un segundo reactor de polimerización de disolvente a base de etileno;
- en el que el segundo reactor de polimerización de disolvente basado en etileno exhibe una disminución de eficiencia del catalizador igual o menor de un 20 % durante un período no mayor de cuarenta y ocho horas después de un intercambio del lecho de purificación en línea por un lecho de purificación regenerado que contiene un adsorbente que, al exponerse a un cloro-octano y el etileno produce igual o menos de 650 mg de dímero de etileno/(kg de adsorbente * h).
- 15
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el primer y segundo reactores de polimerización de disolvente basados en etileno son el mismo reactor.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el primer y segundo reactores de polimerización de disolvente basados en etileno son reactores diferentes.
- 20
4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el adsorbente es un adsorbente híbrido de zeolita/alúmina modificada.
5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el adsorbente es un compuesto de alúmina-zeolita que comprende un aluminosilicato de metal alcalino que tiene la fórmula general $Na_x[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot z H_2O$ híbrido con alúmina.
- 25
6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la disminución de la eficiencia del catalizador es de un 12 % o menos.
7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la disminución de la eficiencia del catalizador es de un 6 % o menos.
8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la disminución de la eficiencia del catalizador es de un 2 % o menos.
- 30
9. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos uno de los reactores de polimerización de disolvente basados en etileno primero y segundo contiene un catalizador de coordinación.
10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos uno de los reactores de polimerización de disolvente basados en etileno primero y segundo contiene un catalizador de Ziegler-Natta.
- 35
11. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos uno de los reactores de polimerización de disolvente basados en etileno primeros y segundos contiene un catalizador molecular.
- 40
12. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente de reciclaje comprende además un componente seleccionado entre el grupo que consiste en estearato de calcio, subproductos de reacción de estearato de calcio y combinaciones de los mismos.
- 45
13. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente de reciclaje comprende además un componente seleccionado entre el grupo que consiste en una hidrotalcita natural, un material de tipo hidrotalcita sintética, subproductos de reacción del material de tipo hidrotalcita natural o sintética, y combinaciones de los mismos.

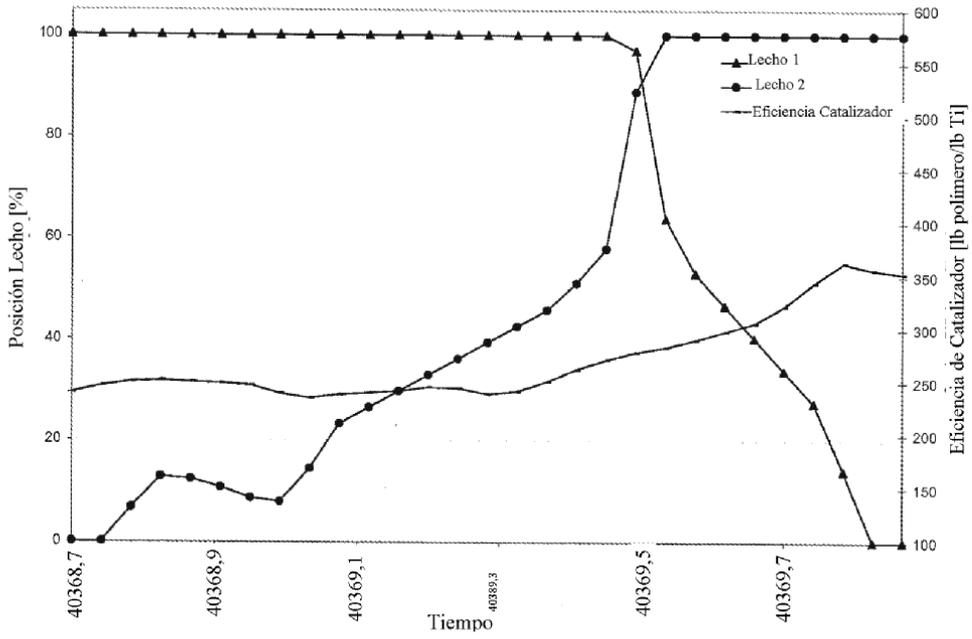


FIG. 1

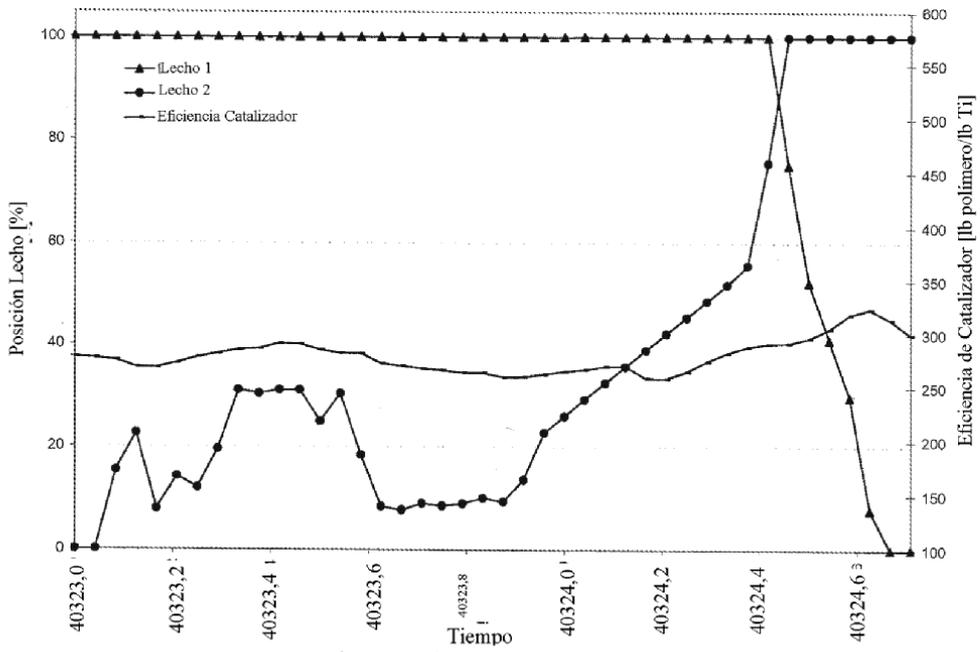


FIG. 2

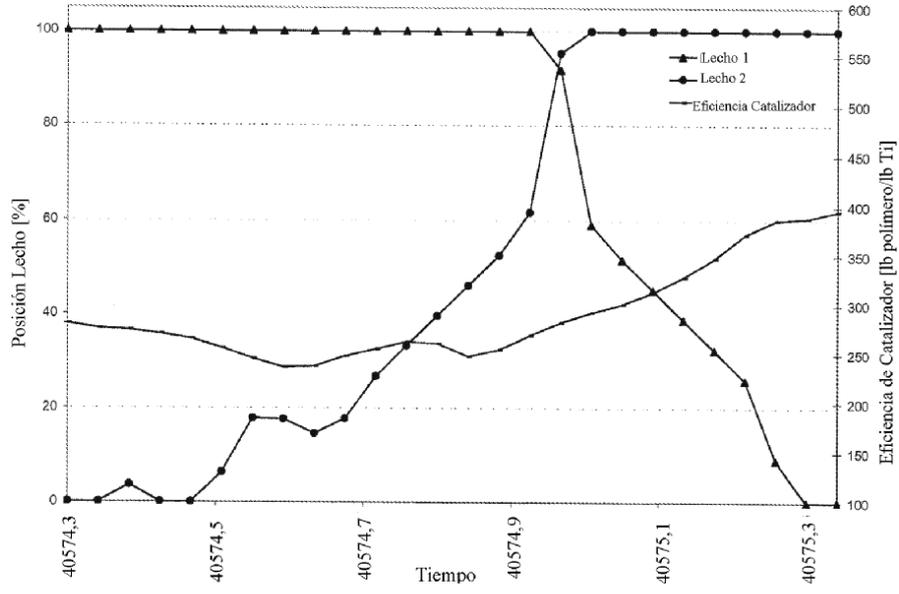


FIG. 3

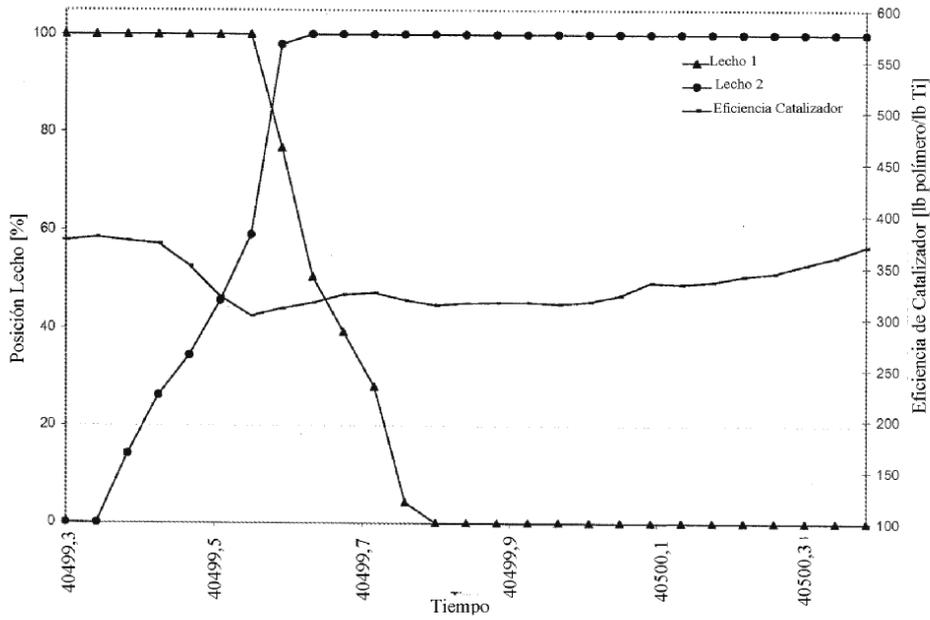


FIG. 4

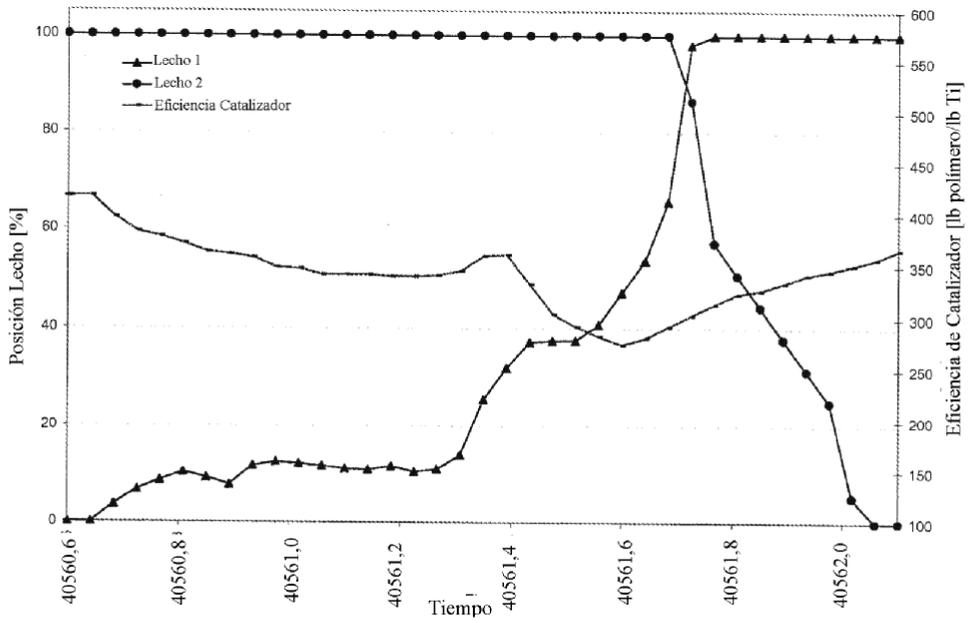


FIG. 5

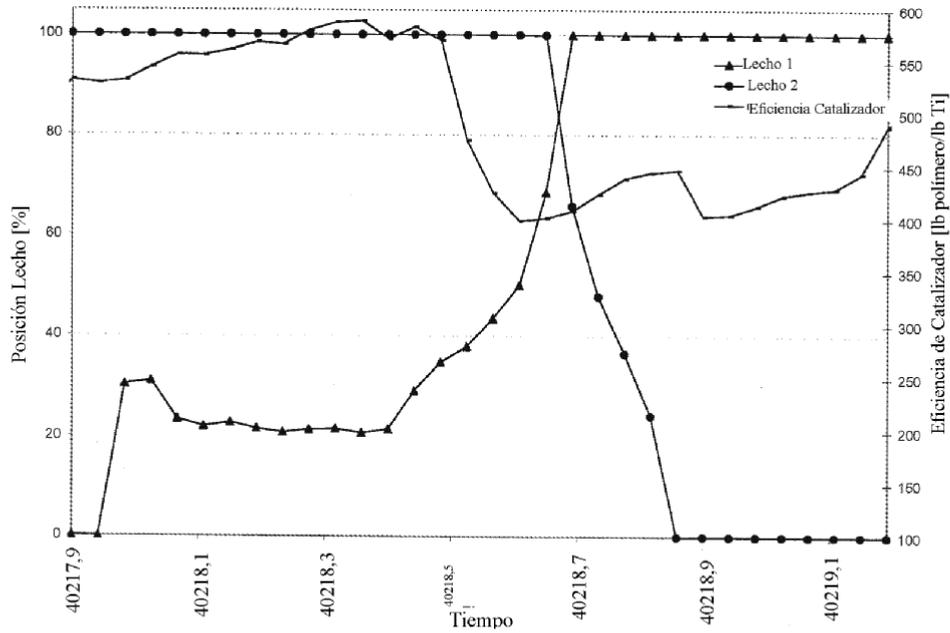


FIG. 6