



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 308 718**

51 Int. Cl.:
C08F 2/34 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06706488 .1**
96 Fecha de presentación : **30.01.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1853635**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.11.2007**

54 Título: **Procedimiento y aparato para la polimerización de etileno.**

30 Prioridad: **04.02.2005 DE 10 2005 005 506**
25.02.2005 US 656185 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2008

73 Titular/es: **Basell Polyolefine GmbH**
Bruhler Strasse 60
50389 Wesseling, DE

72 Inventor/es: **Penzo, Giuseppe;**
Ahmadzade-Youssefi, Cyrus;
Karer, Rainer y
Nieken, Ulrich

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 308 718 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y aparato para la polimerización de etileno.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la polimerización de etileno o de etileno con 1-olefinas adicionales, en el que el etileno se polimeriza en presencia de un catalizador en un reactor de fase gaseosa y se hace circular gas de reacción que comprende propano y etileno no polimerizado para eliminar el calor de polimerización, en el que las partículas de polímero se descargan de manera continua o discontinua del reactor; las partículas de polímero se separan de la parte principal del gas descargado de manera concomitante y las partículas de polímero se desgasifican.
10 También se refiere a un aparato para llevar a cabo el procedimiento.

Los procedimientos de polimerización en fase gaseosa son procedimientos económicos para la polimerización de etileno y propeno o para la copolimerización de etileno ó propeno con otras 1-olefinas C2-C8. Tales procedimientos de polimerización en fase gaseosa pueden diseñarse, en particular, como procedimientos de lecho fluidizado en fase
15 gaseosa en los que las partículas de polímero se mantienen en suspensión por medio de una corriente de gas adecuada. Se describen procedimientos de este tipo, por ejemplo, en los documentos EP-A-0 475 603, EP-A-0 089 691 y EP-A-0 571 826, que se incorporan completamente por el presente documento por referencia.

En tales procedimientos, las partículas de polímero presentes en el lecho fluidizado se descargan de manera continua o discontinua y se transportan neumáticamente hacia un recipiente de desgasificación. Especialmente en la copolimerización de etileno con 1-olefinas adicionales tales como 1-buteno o 1-hexeno, permanecen en las partículas de polímero cantidades considerables de los comonómeros junto con gases adicionales de punto de ebullición relativamente alto presentes en el gas de reacción o líquidos tales como hexano. Por tanto, se tratan éstas con un gas separador para eliminar una proporción considerable de los comonómeros de punto de ebullición relativamente alto en el recipiente de desgasificación. Por motivos de costes, normalmente se usa nitrógeno para este fin. Particularmente en el caso de polimerización de etileno catalizada con cromo, el nitrógeno tiene que ser puro ($O_2 < 2$ vppm, $H_2O < 2$ vppm), lo que incurre en costes nada despreciables. Además, el documento EP-A-683 176, por ejemplo, describe el uso de la mezcla de reacción o de constituyentes de la mezcla de reacción, preferiblemente en una mezcla con nitrógeno. Como constituyentes de la mezcla de reacción, no sólo se hace mención a etileno e hidrógeno, sino también a nitrógeno y
20 alcanos C1-C12, preferiblemente C4-C8 como constituyentes inertes. Cuando las partículas de polímero se descargan del reactor, también se descargan del reactor cantidades nada despreciables de etileno junto con las partículas de polímero y, debido a que la separación de nitrógeno y etileno es bastante complicada o costosa, por ejemplo por medio de una unidad de membrana, este etileno normalmente no se recupera y se pierde para el procedimiento. Además, el documento JP 60-079017 da a conocer la desgasificación de las partículas de polímero en un silo aguas abajo por medio de hidrocarburos inertes, teniendo el hidrocarburo usado para desgasificar el mismo número de átomos de carbono que la 1-olefina que va a eliminarse.
25

Los documentos US 5 376 742 y WO 03/011920 dan a conocer un procedimiento para la polimerización de monómero de olefina incluyendo etileno y/o propileno con al menos una alfa-olefina en un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado en el que parte de la corriente de efluente (gas de recirculación) del reactor se separa y se usa para desgasificar el polímero. Los hidrocarburos pesados y, en el documento WO 03/011920, adicionalmente los monómeros se eliminan del gas antes de su uso para la desgasificación. La desventaja de este método de desgasificación es que el gas se toma de la tubería de recirculación y se alimenta de nuevo a ella tras la desgasificación. Por tanto, el ciclo de desgasificación es sumamente dependiente de las condiciones, particularmente la presión, en el reactor.
30 Además la eliminación de calor del reactor de polimerización está limitada por el uso de nitrógeno.
35

Por tanto, es un objeto de la presente invención superar las desventajas mencionadas anteriormente de la técnica anterior y proporcionar un procedimiento y un aparato que haga posible no sólo una alta descarga térmica del reactor, una desgasificación satisfactoria de las partículas de polímero descargadas y una recuperación del gas de reacción descargado junto con las partículas de polímero, sino también la provisión del gas usado para desgasificar las partículas de polímero.
40

Este objeto se logra mediante un procedimiento para la polimerización de etileno o de etileno con 1-olefinas adicionales, en el que el etileno se polimeriza en presencia de un catalizador en un reactor de fase gaseosa para formar partículas de polímero y se hace circular gas de reacción que comprende propano y etileno no polimerizado para eliminar el calor de polimerización, en el que
45

- las partículas de polímero se descargan de manera continua o discontinua del reactor,
- 50 - las partículas de polímero se separan de la parte principal del gas descargado de manera concomitante y las partículas de polímero se desgasifican,
- el gas se libera de las partículas finas arrastradas
- 65 - el gas se separa de una fracción de bajo punto de ebullición que comprende etileno o de una fracción de alto punto de ebullición que contiene 1-olefinas adicionales o alcanos que tienen desde 4 hasta 12 átomos de carbono en una primera etapa de separación,

ES 2 308 718 T3

- una fracción de propano se elimina por separación en una segunda etapa de separación y esta fracción de propano se usa para desgasificar las partículas de polímero descargadas del reactor,

siendo la presión parcial de etileno en la fracción de propano usada para desgasificar inferior a 6000 Pa y la presión parcial de la suma de 1-olefinas adicionales y alcanos que tienen desde 4 hasta 12 átomos de carbono en la fracción de propano inferior a 10000 Pa.

A menos que se indique lo contrario, todas las declaraciones realizadas con respecto a la composición del gas de reacción se basan en las condiciones imperantes en el reactor y las realizadas con respecto al gas de recirculación se basan en la composición en la tubería de gas de recirculación aguas arriba de la primera columna de separación.

La presente invención garantiza una alta descarga térmica del reactor tanto en el modo no condensado como en el modo condensado y una desgasificación suficiente de las partículas de polímero descargadas: El desarrollo y uso correspondiente del propano usado en el gas de recirculación para desgasificar las partículas de polímero descargadas garantiza un alto grado de recuperación del gas de reacción que comprende etileno y propano y del gas separador que preferiblemente consiste esencialmente en propano en condiciones de funcionamiento particularmente económicas. En particular, también se maximiza la recuperación de etileno por medio de la presente invención, puesto que sólo se eliminan pequeñas cantidades de etileno del gas de recirculación junto con el etano descargado. Pueden derivarse ventajas adicionales de la presente invención a partir de la siguiente descripción.

El reactor de fase gaseosa puede ser cualquier tipo de reactor de fase gaseosa, por ejemplo o bien un reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa o bien un reactor de fase gaseosa con agitación, siendo posible también el uso de proporciones de material condensado. Para los fines del procedimiento de la invención, es importante que al menos parte del fluido de reacción esté en el estado gaseoso y el polímero esté en forma particulada.

La descarga del reactor puede llevarse a cabo neumáticamente o con la ayuda de sistemas de descarga mecánica, prefiriéndose la descarga neumática. En el caso más simple y particularmente preferido, la descarga se logra por medio del gradiente de presión imperante entre el reactor y un recipiente de desgasificación aguas abajo.

La separación de las partículas de polímero descargadas del reactor de la parte principal del gas descargado puede llevarse a cabo junto con o por separado de la desgasificación de las partículas de polímero por medio de la fracción de propano, o bien en cuanto al tiempo o bien en cuanto al espacio. Por ejemplo, la separación de las partículas del gas puede llevarse a cabo en un primer recipiente y la separación con el propano puede llevarse a cabo posteriormente en un segundo recipiente. Como alternativa, en el caso de descarga discontinua, la parte principal del gas de reacción puede eliminarse por separación en primer lugar de las partículas y la desgasificación con propano puede llevarse a cabo posteriormente en el mismo recipiente. Sin embargo, se da preferencia a la desgasificación de las partículas de polímero por medio de la fracción de propano y la separación de las partículas de polímero de la parte principal del gas descargado que van a efectuarse simultáneamente y/o en el mismo lugar. La desgasificación de las partículas de polímero por medio de la fracción de propano y la separación de las partículas de polímero de la parte principal del gas descargado se efectúan de manera particularmente preferible inmediatamente tras la descarga del reactor en un recipiente de desgasificación. Obviamente, es posible la disposición en paralelo de dos o más recipientes de desgasificación.

La desgasificación de los polímeros se realiza preferiblemente a contracorriente.

Desgasificar las partículas de polímero según la presente invención significa que el contenido en 1-olefinas adicionales y/o alcanos que tienen de 4 a 12 átomos de carbono en las partículas de polímero se reduce por medio de gas hasta un dado.

En el recipiente de desgasificación como primera etapa de desgasificación, la carga residual del polímero con los componentes disueltos de punto de ebullición relativamente alto tales como buteno, hexeno o hexano debe ser muy baja de modo que se mantenga la pérdida de hidrocarburos tan baja como sea posible. Se da preferencia a una carga residual inferior a 2500 ppm en peso, de manera particularmente preferible inferior o igual a 500 ppm en peso. Para lograr esta baja carga residual, el propano usado para desgasificar en el recipiente de desgasificación en las condiciones de desgasificación debe tener una presión parcial inferior a 10000 Pa, preferiblemente inferior a 2500 Pa, más preferiblemente inferior a 500 Pa, de 1-olefinas adicionales y alcanos que tienen desde 4 hasta 12 átomos de carbono. La proporción en presión parcial de 1-olefinas y alcanos que tienen desde 4 hasta 12 átomos de carbono en la fracción de propano es de manera particularmente preferible inferior a 250 Pa, en particular inferior a 25 Pa % en moles.

Para presiones comunes en el recipiente de desgasificación, la proporción total correspondiente de 1-olefinas adicionales y alcanos debe ser preferiblemente inferior al 4% en moles, más preferiblemente inferior al 1% en moles, más preferiblemente inferior al 0,2% en moles, de manera particularmente preferible inferior al 0,1% en moles, lo más preferiblemente inferior al 0,01% en moles.

Para mejorar la desgasificación, la fracción de propano puede llevarse adicionalmente hasta temperaturas elevadas por medio de un intercambiador de calor. Sin embargo, la temperatura debe estar en este caso significativamente por debajo de la temperatura de reblandecimiento del polímero que va a desgasificarse.

ES 2 308 718 T3

Además, la proporción de etileno en la fracción de propano usada en el recipiente de desgasificación debe ser inferior a 6000 Pa, es preferiblemente inferior a 1500 Pa, más preferiblemente inferior a 750 Pa, en particular inferior a 300 Pa. Para presiones comunes en el recipiente de desgasificación, la proporción total correspondiente de etileno en la fracción de propano debe ser inferior al 4% en moles, preferiblemente inferior al 1% en moles, más preferiblemente inferior al 0,5% en moles, en particular inferior al 0,2% en moles. Como resultado de este bajo contenido en etileno, se suprime en gran medida la polimerización posterior en el recipiente de desgasificación. Se emplean métodos de separación habituales para eliminar por separación la fracción de bajo punto de ebullición en la primera etapa de separación y para eliminar por separación la fracción de propano en la segunda etapa de separación. Ejemplos de técnicas de separación que pueden emplearse en este caso son la separación por destilación y la separación por medio de membranas selectivamente permeables, sin estar restringida la invención a éstas. Más bien, es posible usar cualquier unidad de separación para lograr las ventajas del procedimiento de la invención, siempre que puede lograrse la pureza según la invención de la fracción de propano usando ésta. Se da preferencia a la separación por destilación. Puesto que el ciclo de desgasificación se desacopla de la corriente de recirculación principal del reactor, la presión en el ciclo de desgasificación puede ajustarse hasta valores superiores que en el reactor. Esto permite, dependiendo de las condiciones del sitio, el uso de agua de refrigeración para condensar el destilado en lugar de usar una unidad de refrigeración para proporcionar el enfriamiento necesario.

Se da preferencia a seleccionar las 1-olefinas de entre 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno y/o seleccionar los alcanos de entre n-butano, n-hexano y n-octano.

Además de etileno y propano, el gas de reacción puede comprender además gases inertes adicionales tales como nitrógeno (N₂). Además, siempre está presente etano en cantidades variables en el etileno. Para proporcionar una cantidad suficiente de propano para desgasificar, la proporción de propano en el gas de reacción debe ser del 30% en moles o más. Como alternativa, puede introducirse propano nuevo además de la fracción de propano aguas arriba del recipiente de desgasificación, pero esto es menos ventajoso. En una realización ventajosa de la presente invención, un máximo del 10% en moles, de manera particularmente preferible un máximo del 5% en moles de otros gases o líquidos está presente además de etileno, 1-olefinas adicionales y propano en el reactor. El gas de reacción está de manera particularmente preferible libre de gases inertes con la excepción de hidrocarburos alifáticos. Se da preferencia de manera muy particular al gas de reacción que consiste esencialmente sólo en etileno, si es apropiado 1-olefinas adicionales y propano. Cuando se sustituye completamente nitrógeno por propano, la capacidad térmica específica del gas de recirculación se maximiza, como resultado de que puede minimizarse el flujo de volumen de gas de recirculación necesario para la eliminación del calor de polimerización. De este modo, es posible fabricar aparatos periféricos tales como compresores, intercambiadores de calor, tubería de gas de recirculación, etc., más pequeños o aumentar el rendimiento. Además, cuando la cantidad de nitrógeno es muy pequeña, es posible hacer pasar el etano eliminado por purgación del gas de recirculación directamente como alimentación a una unidad de craqueo, en lugar de quemarlo para fines de calentamiento o quemarlo por antorcha.

La descarga térmica del reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa puede lograrse exclusivamente mediante el gas que circula en el modo no condensado. También puede ser ventajoso tomar el gas de reacción del reactor, condensar parcialmente el gas de reacción, que preferiblemente contiene propano principalmente, y recircular el condensado junto con o por separado del gas no condensado, de modo que se hace funcionar el reactor en el modo condensado.

En una variante preferida de la presente invención, el etileno eliminado por separación en la primera etapa de separación se recircula hacia el reactor junto con otros compuestos de bajo punto de ebullición tales como etano. Además, se da preferencia a al menos parte del etano eliminado por separación en la primera etapa de separación que se descargada del procedimiento como corriente de gas de purga.

La eliminación de las partículas finas (finos) del gas que entra en la primera etapa de separación puede realizarse mediante cualquier método. La eliminación se realiza preferiblemente usando filtros. Se describen sistemas de filtros preferidos en. La liberación según la presente invención significa que las partículas finas se eliminan de la corriente de gas hasta un grado que evita la polimerización en las etapas de separación. Preferiblemente, las partículas finas se eliminan esencialmente.

En una realización preferida particular de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la polimerización de etileno o de etileno con 1-olefinas adicionales, en el que el etileno se polimeriza en presencia de un catalizador en un reactor de fase gaseosa para formar partículas de polímero y se hace circular gas de reacción que comprende propano y etileno no polimerizado para eliminar el calor de polimerización, en el que

- las partículas de polímero se descargan de manera continua o discontinua del reactor,
- las partículas de polímero se separan de la parte principal del gas descargado de manera concomitante y las partículas de polímero se desgasifican,
- el gas se libera de las partículas finas arrastradas,
- el gas se separa de una fracción de bajo punto de ebullición que comprende etileno en una primera etapa de separación,

ES 2 308 718 T3

- una fracción de propano se elimina por separación en una segunda etapa de separación y esta fracción de propano se usa para desgasificar las partículas de polímero descargadas del reactor,

siendo la proporción de etileno en la fracción de propano usada para desgasificar inferior al 1% en moles y siendo la proporción de la suma de 1-olefinas adicionales y alcanos que tienen desde 4 hasta 12 átomos de carbono en la fracción de propano inferior al 4% en moles.

La presente invención proporciona además como primera alternativa un aparato para llevar a cabo el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende

- un reactor de fase gaseosa que contiene un lecha de partículas de polímero,
- una tubería de gas de recirculación conectada con el reactor para transportar y recircular el gas de reacción que comprende propano y etileno no polimerizado,
- una tubería de salida de producto para sacar de manera continua o discontinua partículas de polímero del reactor, tubería que está conectada con un recipiente de desgasificación para la separación de partículas de polímero y gas,
- una unidad de precipitación de partículas para liberar el gas de las partículas finas arrastradas conectada con el recipiente de desgasificación,
- una primera unidad de separación para eliminar por separación una fracción de bajo punto de ebullición que comprende etileno conectada con la unidad de precipitación de partículas,
- una segunda unidad de separación para eliminar por separación una fracción de propano conectada con la parte inferior de la primera unidad de separación,
- una tubería de propano que está conectada con la parte superior de la segunda unidad de separación y está conectada a su vez con el recipiente de desgasificación para hacer posible la desgasificación de las partículas de polímero por medio de la fracción de propano, que está pasando por el polímero,

en el que la primera unidad de separación se diseña de modo que la presión parcial de etileno en la fracción de propano que entra en el recipiente de desgasificación es inferior a 6000 Pa y la segunda unidad de separación se diseña de modo que la proporción de 1-olefinas y alcanos que tienen desde 4 hasta 12 átomos de carbono en la fracción de propano que entra en el recipiente de desgasificación es inferior a 10000 Pa.

En una realización alternativa pero menos preferida, la presente invención proporciona un aparato para llevar a cabo el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende

- un reactor de fase gaseosa que contiene un leen de partículas de polímero,
- una tubería de gas de recirculación conectada con el reactor para transportar y recircular el gas de reacción que comprende propano y etileno no polimerizado,
- una tubería de salida de producto para sacar de manera continua o discontinua partículas de polímero del reactor, tubería que está conectada con un recipiente de desgasificación para la separación de partículas de polímero y gas,
- una unidad de precipitación de partículas para liberar el gas de las partículas finas arrastradas conectada con el recipiente de desgasificación,
- una primera unidad de separación para eliminar por separación una fracción de alto punto de ebullición que comprende 1-olefinas adicionales y/o alcanos que tienen de 4 a 10 átomos de carbono conectada con la unidad (9) de precipitación de partículas,
- una segunda unidad de separación para eliminar por separación una fracción de propano conectada con la parte superior de la primera unidad de separación,
- una tubería de propano que está conectada con la parte inferior de la segunda columna de separación y está conectada a su vez con el recipiente de desgasificación para hacer posible la desgasificación de las partículas de polímero por medio de la fracción de propano tras pasar por una unidad de evaporación,

en el que la primera unidad de separación se diseña de modo que la proporción de 1-olefinas y alcanos que tienen desde 4 hasta 12 átomos de carbono en la fracción de propano que entra en el recipiente de desgasificación es inferior a 10000 Pa y la segunda unidad de separación se diseña de modo que Pa la presión parcial de etileno en la fracción de propano que entra en el recipiente de desgasificación es inferior a 6000 Pa.

ES 2 308 718 T3

Se da preferencia a usar una primera unidad de separación y/o una segunda unidad de separación que permite la separación por destilación. Se da preferencia particular a columnas de separación diseñadas apropiadamente.

5 Se prefiere la primera alternativa si se usa una destilación puesto que puede evitarse una evaporación de la fracción de propano que procede de la parte inferior de la segunda columna si la fracción de propano es el producto de la parte superior de la segunda unidad de separación.

10 Finalmente, la presente invención proporciona el uso de propano que tiene una proporción de etileno inferior al 4% en moles y una proporción de la suma de 1-olefinas y alcanos que tienen desde 4 hasta 12 átomos de carbono inferior al 4% en moles, basándose en cada caso en la cantidad total de gas, para desgasificar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno. Parte de este propano se obtiene del gas descargado de un reactor de polimerización en fase gaseosa junto con las partículas de polímero.

15 La invención se ilustra a continuación a modo de ejemplo con la ayuda de dibujos para un reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa y la copolimerización de etileno con 1-hexeno, sin que la invención se limite a los mismos.

En las figuras:

20 la figura 1 muestra el diagrama de flujo de una planta de polimerización de una realización preferida de la invención,

la figura 2 muestra la dependencia del contenido en etileno de la fracción de propano como función del modo de funcionamiento de la primera columna de separación.

25 La figura 1 muestra el diagrama de flujo de una planta de polimerización según una realización preferida de la invención que tiene un reactor 1 de lecho fluidizado de fase gaseosa. El reactor 1 de lecho fluidizado de fase gaseosa comprende un tubo cilíndrico en el que está ubicado el lecho fluidizado, que normalmente consiste en partículas de polímero que se mantienen en suspensión en la fase gaseosa por medio de una corriente de gas. La velocidad del gas de reacción ha de ser lo suficientemente alta para fluidizar en primer lugar el lecho mezclado de partículas de polímero que está ubicado en el tubo y sirve como área de polimerización y para eliminar en segundo lugar el calor de polimerización eficazmente. Para mejorar la eliminación de calor es posible, si se desea, hacer uso adicional de la entalpía de vaporización de los constituyentes del gas de reacción condensados alimentando un gas de reacción que comprende no sólo un gas o una mezcla de gases sino también fluidos condensados que se vaporizan en el reactor en el lecho fluidizado.

35 El lecho fluidizado normalmente está unido a la parte inferior por una placa del distribuidor de gas. En la parte superior, la parte cilíndrica normalmente está colindando con un área de desacoplamiento en ampliación que reduce la descarga de partículas del reactor 1. En una realización alternativa, el área de desacoplamiento también puede omitirse. El gas de reacción sale del reactor 1 por el extremo superior del área de desacoplamiento y se transporta en la tubería 3 de gas de recirculación mediante un ciclón 4 hacia el compresor 10b y desde allí mediante un intercambiador 17 de calor en el que se enfría el gas de recirculación de nuevo hacia el reactor 1. Si es apropiado, el gas de recirculación puede enfriarse hasta por debajo del punto de rocío de uno o más de los componentes del gas de recirculación en el intercambiador de calor de modo que se hace funcionar el reactor con material condensado, es decir en el modo condensado.

45 Cuando se usa el aparato para la polimerización de etileno, el gas de reacción que circula (gas de recirculación) comprende una mezcla de etileno, si se desea un regulador del peso molecular tal como hidrógeno y propano y/o hidrocarburos saturados adicionales tales como etano, butano, pentano o hexano. Además, dependiendo del catalizador, también pueden usarse aditivos y agentes auxiliares adicionales tales como alquilos metálicos, agentes antiestáticos, venenos de catalizador, etc. El uso de nitrógeno conjuntamente con la desgasificación por medio de propano es menos ventajoso, puesto que sólo puede eliminarse por separación del etileno de nuevo con dificultad considerable. Además, el gas de reacción puede comprender adicionalmente 1-olefinas C3-C8 tales como propeno, 1-buteno, 1-penteno, 2-metilpenteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno como comonómeros, y éstas también pueden estar presentes en forma condensada. Se da preferencia a un procedimiento en el que se copolimeriza etileno con 1-hexeno o 1-buteno. Para ajustar condiciones de reacción constantes, los constituyentes del gas de reacción pueden alimentarse en el reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa o bien directamente o bien mediante el gas de reacción que circula.

55 Se sabe que la capacidad del reactor 1 de lecho fluidizado de fase gaseosa está limitada por la capacidad de refrigeración del gas de reacción que circula. La capacidad de refrigeración depende no sólo de la capacidad térmica, es decir la composición química del gas de reacción sino también, entre otras cosas, de la presión del gas de reacción o a la que se lleva a cabo la (co)polimerización. En este caso, generalmente es aconsejable trabajar a presiones de desde 0,1 hasta 10 MPa, preferiblemente desde 1 hasta 8 MPa, de manera particularmente preferible desde 1,5 hasta 5 MPa, en particular desde 2 hasta 3 MPa. La capacidad de refrigeración también depende de la temperatura del reactor a la que se lleva a cabo la (co)polimerización en el lecho fluidizado. Para los fines del procedimiento de la invención, es ventajoso trabajar a temperaturas de desde 30 hasta 125°C, de manera particularmente preferible desde 65 75 hasta 118°C, ajustándose preferiblemente las temperaturas en la parte superior de este intervalo para copolímeros de densidad relativamente alta y ajustándose preferiblemente las temperaturas en la parte inferior de este intervalo para copolímeros de densidad relativamente baja. Además, la cantidad de catalizador introducido determina el rendimiento de producto.

ES 2 308 718 T3

El catalizador o los catalizadores se introduce(n) mediante uno o más dispositivos 7 de dosificación de catalizador, por ejemplo por medio del dispositivo de dosificación en seco dado a comer en el documento EP-A-226935, que se incorpora completamente por el presente documento por referencia. En combinación con la desgasificación por medio de propano, es particularmente ventajosa que la adición dosificada se lleve a cabo asimismo por medio de propano, preferiblemente por medio de propano líquido, tal como en el documento WO 04/092229, que se incorpora completamente por el presente documento por referencia. El propano se toma preferiblemente asimismo de la fracción de propano. Como catalizadores, es posible usar todos los tipos conocidos de catalizador que son adecuados para la polimerización de olefinas. Puede hacerse mención particular a los catalizadores de Ziegler, catalizadores de Phillips a base de cromo y catalizadores de sitio único, en particular catalizadores de metalloceno, sin limitarse a los mismos. Para los fines de la presente invención, los catalizadores de sitio único comprenden, a diferencia de catalizadores de cromo y de Ziegler/Nafta, al menos un compuesto de metal de transición organometálico definido y normalmente compuestos de activación adicionales y, si es apropiado, un soporte y también aditivos y agentes auxiliares adicionales. También pueden usarse ventajosamente combinaciones de catalizadores (catalizadores híbridos), prefiriéndose las combinaciones de diferentes catalizadores de sitio único. Los catalizadores pueden estar inmovilizados juntos sobre un soporte o pueden dosificarse por separado en el reactor.

Dependiendo del catalizador usado, las partículas de polímero normalmente tienen un tamaño medio de desde algunos cientos hasta algunos miles de micrómetros. En el caso de los catalizadores de cromo, las partículas medias tienen un tamaño de desde aproximadamente 400 hasta 600 μm , y en el caso de los catalizadores de Ziegler, el tamaño de partícula medio es aproximadamente de 1500 - 2000 μm .

Las partículas de polímero se toman del reactor 1 neumáticamente mediante una o más tuberías 2 de salida de producto. El producto puede descargarse de manera continua o discontinua, prefiriéndose la descarga discontinua. El polímero se libera de la parte principal del gas que lo porta en un recipiente 5 de desgasificación y se trata con propano purificado que se ha tratado tal como se describe en más detalle a continuación. La presión en el, recipiente 5 de desgasificación es aproximadamente de 0,1-0,4 MPa, preferiblemente de 0,15 a 0,35 MPa. La desgasificación por medio de propano reduce el contenido residual en 1-olefinas adicionales y gases inertes relativamente no volátiles, por ejemplo hexano, adsorbido sobre las partículas de polímero hasta contenidos de aproximadamente el 0,25% en peso, preferiblemente inferior al 0,05% en peso. Las partículas de polímero desgasificadas se toman posteriormente del recipiente 5 de desgasificación por medio de alimentadores 18 de estrella y se transportan hacia un silo de desgasificación (no mostrado) en el que se lleva a cabo una desgasificación adicional por medio de nitrógeno o tal como se describe en el documento WO 04/047959. Para evitar que las impurezas se desplacen de nuevo desde el aparato de tratamiento aguas abajo hacia el recipiente 5 de desgasificación, puede alimentarse una corriente de gas propano adicional como gas de barrera entre los alimentadores de estrella. Los tiempos de residencia del polímero en el recipiente de desgasificación son de entre 10 minutos y 8 horas dependiendo del contenido en 1-olefinas adicionales y/o alcanos que tienen de 4 a 12 átomos de carbono. Se prefieren de 15 minutos a 5 horas.

El gas que se ha liberado de las partículas de polímero en el recipiente 5 de desgasificación, que normalmente contiene cantidades considerables de polvo fino arrastrado, se hace pasar por un filtro 9 de gas de recirculación en el que el gas se libera en gran medida del polvo fino. Se comprime el gas purificado en un compresor 10a hasta una presión de desde 2,0 hasta 4 MPa, preferiblemente de 2,3 a 3,5 MPa, y tras haberse eliminado por separación el material condensado en un precipitador 11 de líquidos, se somete a una separación de dos etapas por destilación.

En una primera unidad de separación, configurada como una columna 12 de separación, se elimina por separación una fracción de bajo punto de ebullición que contiene etileno, que preferiblemente consiste esencialmente en etileno y etano, hasta el 55% de propano y posiblemente componentes adicionales de gas de recirculación de bajo punto de ebullición como hidrógeno (fracción C2) se eliminan por separación y se transportan desde la parte superior de la columna mediante la tubería 14 de retorno de gas hasta la tubería 3 de gas de recirculación. Esto garantiza la minimización de las pérdidas de etileno mediante el sistema de descarga, puesto que el etileno vuelve al circuito de polimerización.

Para evitar la acumulación de etano en el circuito, que es un subproducto de la unidad de craqueo y/o se genera como subproducto durante la polimerización, se elimina etano por purgación mediante la tubería 19 de purgación de etano. El etano descargado puede alimentarse directamente como alimentación a una unidad de craqueo. Junto con el etano pueden eliminarse subproductos no deseables adicionales que se acumulan de lo contrario en el circuito.

Puesto que la descarga de etano produce también pérdidas de propano, puede alimentarse una corriente secundaria de la fracción de bajo punto de ebullición (producto de la parte superior de la columna 12) a columnas adicionales (no mostradas) para separar los residuos de propano y concentrar el contenido de bajo punto de ebullición como etano, etileno e hidrógeno.

Las partes inferiores de la primera columna 12 de separación que están enriquecidas en hidrocarburos de punto de ebullición relativamente alto (fracción C3 +), que consisten esencialmente en propano, las otras 1-olefinas e hidrocarburos saturados, se alimentan mediante una tubería 13 de conexión a una segunda unidad de separación configurada como columna 15 de separación. Se obtiene propano esencialmente puro en la parte superior de esta segunda columna de separación, mientras que todos los hidrocarburos más pesados están presentes en las partes inferiores. La columna se diseña de modo que el contenido en hidrocarburos superiores tales como 1-hexeno, 1-buteno o n-hexano es preferiblemente inferior al 0,1% en moles y que el de etileno es inferior al 1% en moles, correspondiente a 150 y 15 Pa a

ES 2 308 718 T3

una presión de desgasificación de 0,15 MPa, respectivamente. La dependencia del contenido en etileno de la fracción de propano como función del modo de funcionamiento de la primera columna de separación se muestra en la figura 2 como ejemplo.

5 En una realización alternativa no mostrada en la figura 1, las columnas de separación pueden intercambiarse. De este modo, la fracción de alto punto de ebullición que contiene las 1-olefinas adicionales y los alcanos que tienen de 4 a 12 átomos de carbono se separa en la primera etapa y después se divide el producto de la parte superior (destilado) en una fracción de propano limpio y la fracción de bajo punto de ebullición que contiene etileno y etano.

10 Los expertos en la técnica conocen generalmente el diseño de las columnas. En particular, la cantidad de propano obtenida puede ajustarse de manera simple mediante la energía del vaporizador de la segunda columna de separación o mediante una válvula ubicada entre la segunda columna 15 de destilación y el recipiente de desgasificación. La pureza del propano con respecto al etileno puede influenciarse mediante la energía del vaporizador de la primera columna, mientras que el contenido en hidrocarburos superiores en el propano se ajusta mediante la razón de reflujo en la segunda columna 15 de separación. La temperatura del producto de la parte inferior en la segunda columna 15 de separación debe ser inferior a 120°C con el fin de permitir que se utilice vapor a baja presión como medio de calentamiento y para evitar avance de la reacción con 1-olefinas. La temperatura del producto líquido de la parte inferior se ajusta por medio del flujo de destilado (fracción C2) en la primera columna de separación. La dependencia del contenido en etileno de la fracción de propano de la energía del vaporizador (escala a la derecha) y el condensador (escala a la izquierda) de la primera columna 20 de separación se muestra como ejemplo en la figura 2. Cuanto más alta sea la corriente de calor al vaporizador de la columna 12, más bajo es el contenido en etileno en la fracción de propano. Como alternativa, una o ambas columnas pueden sustituirse también por una unidad de separación de membrana o otra unidad de separación aunque se prefiere menos. La temperatura de la parte inferior de la columna 5 se regula mediante la velocidad de flujo másico de la fracción de la parte inferior. La temperatura de la parte inferior debe ser por un lado 25 lo suficientemente baja para permitir el calentamiento del vaporizador de la parte inferior de la columna 15 mediante vapor a baja presión. Por otro lado debe evitarse una temperatura muy alta para suprimir la polimerización de etileno y 1-olefinas adicionales con residuos de catalizador.

30 El propano que se ha purificado de este modo se transporta mediante la tubería 16 de propano hacia el intercambiador 17 de calor, calentado hasta una temperatura que es de desde 5 hasta 20°C por debajo del punto de reblandecimiento del polímero, preferiblemente hasta aproximadamente 100°C, y posteriormente se alimenta en el recipiente 5 de desgasificación. En el recipiente de desgasificación se lleva a cabo la desgasificación primaria de las partículas de polímero y se cierra el circuito separador.

35 El bajo contenido en hexeno del propano garantiza la desgasificación del polímero hasta un bajo contenido en hexeno residual, mientras que el bajo contenido en etileno evita la polimerización posterior apreciable y por tanto la formación de oligómeros (geles). Particularmente la calidad de los productos de película se disminuye mucho por tales geles.

40 El uso del propano usado para eliminar el calor de polimerización como gas inerte para la desgasificación del polímero también hace posible que se logre un alto grado de recuperación tanto del etileno como del agente de desgasificación, lo que es ventajoso tanto desde un punto de vista económico como desde un punto de vista ecológico. Además, el propano tiene una capacidad térmica significativamente mayor que el nitrógeno, lo que aumenta la descarga térmica.

45 El 1-hexeno y cualquier hexano enriquecido en las partes inferiores de la segunda columna 15 de separación se recircula(n) mediante la tubería 8 de retorno de gas y un recipiente de condensación (no mostrado) al reactor 1. Cualquier hexano presente puede emplearse posteriormente para dosificar en la reacción agentes auxiliares tales como agentes antiestáticos o alquilos metálicos (eliminadores de impurezas). Las pequeñas pérdidas de propano que se producen a pesar del uso del procedimiento de la invención se compensan por la introducción de cantidades apropiadas de propano nuevo en la tubería 3 de gas de recirculación. Alternativamente, si se usa particularmente catalizador de Ziegler, el propano puede tener su fuente a partir de la que se usa para la preparación del catalizador y/o para la alimentación del catalizador.

55 Un aspecto particularmente ventajoso es que el propano purificado también puede usarse para la adición dosificada del catalizador. Para este fin, se despresuriza el propano en el dispositivo 7 de dosificación del catalizador en el reactor 1 y por tanto se vaporiza, tal como se describe en el documento WO 2004/092229. El propano puede usarse de este modo en forma líquida o como gas.

60 El polvo fino eliminado por separación del gas de reacción en el ciclón 4 se añade ventajosamente al producto en el recipiente 5 de desgasificación mediante la tubería 6 de polvo fino o alternativamente se alimenta de nuevo en el reactor 1. En este caso es muy útil añadir un veneno de catalizador al gas de recirculación antes de que entre en el ciclón garantizado que no entren residuos de catalizador activo en el recipiente 5 de desgasificación.

65 Puede enfatizarse que las realizaciones específicas descritas en el presente documento solamente sirven para ilustrar la invención y no constituyen una limitación. En particular, el procedimiento también puede aplicarse a otros procedimientos de polimerización en fase condensada, siempre que los componentes de punto de ebullición relativamente alto (por ejemplo buteno/butano, penteno/pentano, hexeno/hexano) puedan eliminarse del polímero por medio

ES 2 308 718 T3

de propano y vayan a eliminarse de este modo. Además, también son concebibles realizaciones adicionales por medio de las que puede hacerse uso de la idea inventiva descrita.

La presente solicitud reivindica prioridad de la solicitud de patente alemana número 10 2005 005 506.0 que se incorpora completamente en el presente documento por referencia. Todos los porcentajes y partes de esta solicitud se refieren a la masa excepto que se indique lo contrario.

Ejemplos

Se han determinado la solubilidad de gases como hexano, hexeno y buteno en el polímero y las correspondientes presiones de vapor mediante experimentos de laboratorio para dos productos de polietileno típicos usando un catalizador de Ziegler y uno de cromo. A partir de estos datos se han calculado las cantidades necesarias de gas separador (propano) usando ecuaciones termodinámicas fundamentales para lograr una concentración de hexano y hexano por debajo de 500 ppm en masa. La velocidad de producción del reactor era de 40 t/h. los resultados se presentan en la siguiente tabla.

| Ejemplo | | 1 | 2 |
|-----------------------------------|----------------------|------------|---------------------|
| Tipo de catalizador | | de Ziegler | de cromo (Phillips) |
| Densidad | [kg/m ³] | 919 | 942 |
| Presión del reactor | [MPa] | 2,3 | 2,0 |
| Temperatura del reactor | [°C] | 85 | 115 |
| Presión de desgasificación | [MPa] | 0,25 | 0,25 |
| Concentración de 1-hexeno | [% en volumen] | 3,3 | 0,1 |
| Concentración de hexano | [% en volumen] | 0 | 5,0 |
| Solubilidad | [kg /kg polímero] | 0,034 | 0,019 |
| Corriente de propano | [kg/h] | 3900 | 1500 |
| Tiempo de residencia del producto | [h] | 3,5 | 1,0 |

Lista de números de referencia

- 1 Reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa
- 2 Tubería de salida de producto
- 3 Tubería de gas de recirculación
- 4 Ciclón
- 5 Recipiente de desgasificación
- 6 Tubería de polvo fino
- 7 Dispositivo de dosificación del catalizador
- 8 Tubería de retomo de gas (C4+)
- 9 Filtro de gas de recirculación

ES 2 308 718 T3

| | |
|----------|---|
| 10a, 10b | Compresor |
| 11 | Intercambiador de calor |
| 5 12 | Primera columna de separación |
| 13 | Tubería de conexión |
| 14 | Tubería de retorno de gas (C2) |
| 10 15 | Segunda columna de separación |
| 16 | Tubería de propano |
| 15 17 | Intercambiador de calor |
| 18 | Alimentadores de estrella |
| 19 | Tubería de purgación de etano |
| 20 20 | Tubería de alimentación de propano nuevo. |

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 308 718 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la polimerización de etileno o de etileno con 1-olefinas adicionales, en el que el etileno se polimeriza en presencia de un catalizador en un reactor (1) de fase gaseosa para formar partículas de polímero y se hace circular gas de reacción que comprende propano y etileno no polimerizado para eliminar el calor de polimerización, en el que

- 10 - las partículas de polímero se descargan de manera continua o discontinua del reactor (1),
- las partículas de polímero se separan de la parte principal del gas descargado de manera concomitante y las partículas de polímero se desgasifican,
- 15 - el gas se libera de las partículas finas arrastradas,
- el gas se separa de una fracción de bajo punto de ebullición que comprende etileno o de una fracción de alto punto de ebullición que contiene 1-olefinas adicionales o alcanos que tienen desde 4 hasta 12 átomos de carbono en una primera etapa de separación,
- 20 - una fracción de propano se elimina por separación en una segunda etapa de separación y esta fracción de propano se usa para desgasificar las partículas de polímero descargadas del reactor,

siendo la presión parcial de etileno en la fracción de propano usada para desgasificar inferior a 6000 Pa y siendo la presión parcial de la suma de 1-olefinas adicionales y alcanos que tienen desde 4 hasta 12 átomos de carbono en la fracción de propano inferior a 10000 Pa.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las 1-olefinas se seleccionan de entre 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno y/o los alcanos se seleccionan de entre n-butano, n-pentano, isopentano, n-hexano y n-octano.

30 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción de etileno en la fracción de propano es inferior al 0,5% en moles, en particular inferior al 0,2% en moles.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la presión parcial de etileno en la fracción de propano es inferior a 750 Pa, en particular inferior a 300 Pa.

35 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción de 1-olefinas y alcanos que tienen desde 4 hasta 12 átomos de carbono en la fracción de propano es inferior al 0,1% en moles, en particular inferior al 0,01% en moles.

40 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la presión de vapor de 1-olefinas y alcanos que tienen desde 4 hasta 12 átomos de carbono en la fracción de propano es inferior a 150 Pa, en particular inferior a 15 Pa.

45 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas que circula comprende propano en una cantidad de al menos el 20, en particular al menos el 30% en moles.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que un máximo del 10% en moles, preferiblemente un máximo del 5% en moles de otros gases o líquidos está presente además de etileno, 1-olefinas adicionales, hidrógeno y propano en el reactor (1).

50 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la desgasificación de las partículas de polímero por medio de la fracción de propano y la separación de las partículas de polímero de la parte principal del gas descargado se lleva a cabo simultáneamente y/o en el mismo lugar.

55 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas de reacción se toma del reactor (1), parte del gas de reacción se condensa y se recircula junto con o por separado del gas no condensado hacia el reactor.

60 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fracción de bajo punto de ebullición eliminada por separación en la primera etapa de separación se recircula hacia el reactor (1).

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que una fracción de alto punto de ebullición que contiene 1-olefinas adicionales o alcanos que tienen desde 4 hasta 12 átomos de carbono que abandona la segunda etapa de separación se recircula hacia el reactor (1).

65 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se descarga al menos parte del etano eliminado por separación en la primera etapa de separación.

ES 2 308 718 T3

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fracción de propano se usa para la adición dosificada del catalizador o catalizadores.

15. Aparato para llevar a cabo el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende

- un reactor (1) de fase gaseosa que contiene un lecho de partículas de polímero,
- una tubería (3) de gas de recirculación conectada con el reactor para transportar y recircular el gas de reacción que comprende propano y etileno no polimerizado,
- una tubería (2) de salida de producto para sacar de manera continua o discontinua partículas de polímero del reactor (1), tubería que está conectada con un recipiente (5) de desgasificación para la separación de partículas de polímero y gas,
- una unidad (9) de precipitación de partículas para liberar el gas de las partículas finas arrastradas conectada con el recipiente (5) de desgasificación,
- una primera unidad (12) de separación para eliminar por separación una fracción de bajo punto de ebullición que comprende etileno y etano conectada con la unidad (9) de precipitación de partículas,
- una segunda unidad (15) de separación para eliminar por separación una fracción de propano conectada con la parte inferior de la primera unidad (12) de separación,
- una tubería de propano que está conectada con la parte superior de la segunda unidad (15) de separación y está conectada a su vez con el recipiente (5) de desgasificación para hacer posible la desgasificación de las partículas de polímero por medio de la fracción de propano,

en el que la primera unidad (12) de separación se diseña de modo que la presión parcial de etileno en la fracción de propano que entra en el recipiente de desgasificación es inferior a 6000 Pa y la segunda unidad (15) de separación se diseña de modo que la proporción de 1-olefinas y alcanos que tienen desde 4 hasta 12 átomos de carbono en la fracción de propano que entra en el recipiente de desgasificación es inferior a 10000 Pa.

16. Aparato para llevar a cabo el procedimiento según la reivindicación 1 a 14 que comprende

- un reactor de fase gaseosa que contiene un lecho de partículas de polímero,
- una tubería de gas de recirculación conectada con el reactor para transportar y recircular el gas de reacción que comprende propano y etileno no polimerizado,
- una tubería de salida de producto para sacar de manera continua o discontinua partículas de polímero del reactor, tubería que está conectada con un recipiente de desgasificación para la separación de partículas de polímero y gas,
- una unidad de precipitación de partículas para liberar el gas de las partículas finas arrastradas conectada con el recipiente de desgasificación,
- una primera unidad de separación para eliminar por separación una fracción de alto punto de ebullición que comprende 1-olefinas adicionales y/o alcanos que tienen de 4 a 10 átomos de carbono conectada con la unidad (9) de precipitación de partículas,
- una segunda unidad de separación para eliminar por separación una fracción de propano conectada con la parte superior de la primera unidad de separación,
- una tubería de propano que está conectada con la parte inferior de la segunda unidad de separación y está conectada a su vez con el recipiente (5) de desgasificación para hacer posible la desgasificación de las partículas de polímero por medio de la fracción de propano tras pasar por una unidad de evaporación,

en el que la primera unidad de separación se diseña de modo que la presión parcial de etileno en la fracción de propano que entra en el recipiente de desgasificación es inferior a 6000 Pa y la segunda unidad de separación se diseña de modo que la proporción de 1-olefinas y alcanos que tienen desde 4 hasta 12 átomos de carbono en la fracción de propano que entra en el recipiente de desgasificación es inferior a 10000 Pa.

17. Aparato según la reivindicación 15 o 16, en el que la primera unidad de separación y/o la segunda unidad de separación llevan a cabo una separación por destilación.

18. Uso de propano que tiene una proporción de etileno inferior al 1% en moles y una proporción de otras 1-olefinas y alcanos que tienen desde 4 hasta 12 átomos de carbono inferior al 4% en moles, basándose en cada caso en la cantidad total de gas, y que se ha obtenido del gas descargado del reactor de polimerización en fase gaseosa junto con las partículas de polímero para desgasificar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno.

Fig. 1

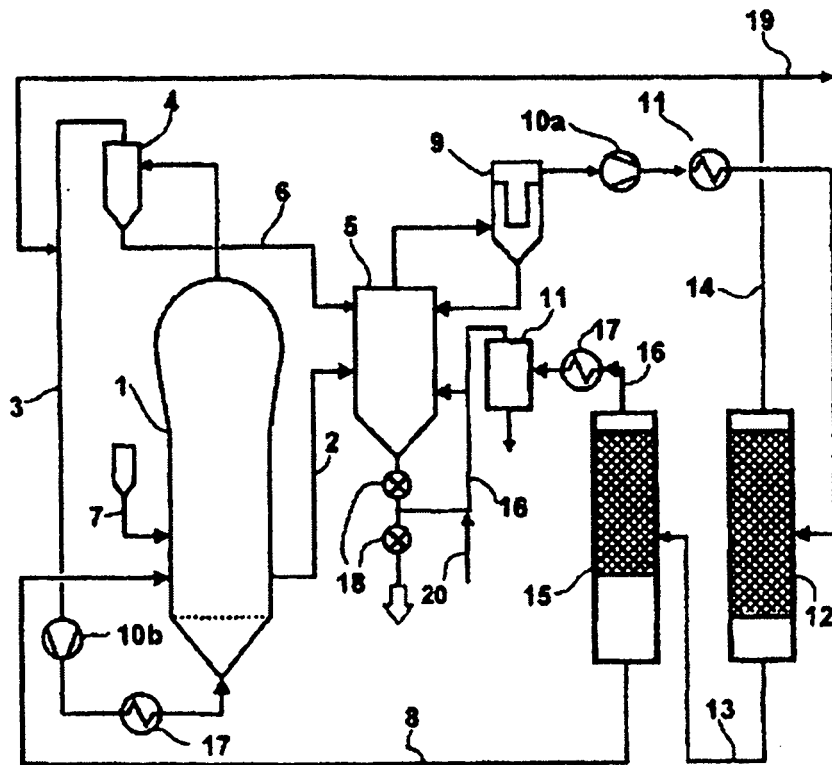


Fig. 2

