



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 269 120**

51 Int. Cl.:

B01J 8/00 (2006.01)

B01J 8/08 (2006.01)

C08F 2/06 (2006.01)

C08F 6/10 (2006.01)

C08F 6/12 (2006.01)

C08F 6/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00916160 .5**

86 Fecha de presentación : **08.03.2000**

87 Número de publicación de la solicitud: **1165225**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2002**

54

Título: **Corriente de suspensión de diluyente para dar agente de humectación catalizador.**

30

Prioridad: **09.03.1999 US 265286**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2007

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2007

73

Titular/es: **ConocoPhillips Company**
216 Patent Library Building
Bartlesville Technology Center
Bartlesville, Oklahoma 74004, US

72

Inventor/es: **Hottovy, John, D.;**
Burns, David, H.;
Kufeld, Scott, E.;
Roetman, Timothy y
Vaidyanathan, Ragavan

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 269 120 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

Corriente de suspensión de diluyente para dar agente de humectación catalizador.

5 Antecedentes de la invención

Esta invención se refiere a la polimerización de monómeros en un diluyente líquido.

Las polimerizaciones por adición se realizan frecuentemente en un líquido que es un disolvente para el polímero que se obtiene. Cuando los polímeros de etileno de alta densidad (lineales) llegaron a estar disponibles comercialmente en primer lugar en la década de 1950 este era el método usado. Pronto se descubrió que un modo más eficaz de producir dichos polímeros consistía en realizar la polimerización bajo condiciones de una suspensión. Más específicamente, la técnica de polimerización de elección llegó a ser la polimerización continua en suspensión en un reactor de circuito tubular. Con posterioridad a la polimerización, el polímero se debe separar del diluyente y el diluyente se recupera para su reciclo.

Preferiblemente el catalizador sólido para dichas reacciones se combina en primer lugar con el diluyente y el lodo catalítico que se obtiene se introduce en el reactor.

Tanto la sensibilidad con respecto al medio ambiente como las consideraciones económicas dictan que se produzcan tan pocos materiales de desecho como sea posible en dichos procedimientos. De acuerdo con esto, las plantas modernas de suspensión “pierden” tan poco diluyente durante el procedimiento de separación y de recuperación del disolvente que sólo se requiere una pequeña cantidad de diluyente de “nuevo aporte”. En verdad, se necesita tan poco diluyente de nuevo aporte que el diluyente de nuevo aporte es de una cantidad insuficiente para producir el lodo catalítico. Por lo tanto se debe usar el diluyente de reciclo. Sin embargo, el diluyente de reciclo contiene inevitablemente algo de monómero sin reaccionar disuelto en el mismo. Mientras que se puede tolerar algo de monómero, se prefiere mayormente tener un diluyente libre de monómero en esta etapa. Se complica además la separación del polímero y la recuperación del disolvente por la presencia de pequeñas cantidades de otros compuestos no deseables en el diluyente de reciclo tales como los alcanos distintos a los del diluyente, las olefinas distintas a las del monómero o monómeros, los oligómeros de peso molecular muy bajo producidos en el reactor tales como los dímeros y trímeros, los materiales inertes tales como el nitrógeno, y, finalmente, el oxígeno que es un veneno para el catalizador y se debe separar o al menos separar esencialmente.

Sumario de la invención

El Documento US-A-4 182 810 describe un procedimiento para impedir el ensuciamiento en un procedimiento de polimerización mediante la adición de una composición específica al medio de reacción. El Documento US-A-5 533 437 se refiere a la recuperación de hidrocarburos del gas de purga del producto de polialqueno mediante un procedimiento específico de absorción.

Es deseable proporcionar un procedimiento y el aparato para la recuperación del polímero y el reciclo del diluyente en el que esté disponible un diluyente libre de monómero para la preparación del lodo catalítico.

De nuevo es deseable simplificar el aparato y las etapas del procedimiento necesarias para la recuperación del polímero y el reciclo del diluyente en un procedimiento de polimerización de olefinas en suspensión; y

Una vez más es deseable evitar una separación innecesaria del monómero del diluyente que se recicla directamente de vuelta al reactor.

Además, es deseable reducir la cantidad de compresión del vapor requerida.

La presente invención proporciona un procedimiento según se define en la reivindicación 1, y un aparato según se define en la reivindicación 19. Las realizaciones preferidas de la invención se definen en las reivindicaciones dependientes. De acuerdo con esta invención, el efluente de una zona de polimerización se separa en una corriente de polímero y una corriente de diluyente; después de lo cual, se separa una corriente de suspensión de la corriente de diluyente, se somete a la separación del monómero, y se hace pasar a una zona de mezcla del catalizador, reciclándose la parte restante de la corriente de diluyente a la zona de polimerización.

Breve descripción del dibujo

En el dibujo, formando una parte del mismo, la Figura es una representación esquemática de un procedimiento de polimerización en suspensión en el que se separa una corriente de suspensión de una corriente de reciclo del diluyente para proporcionar un diluyente libre de monómero al catalizador húmedo.

65 Descripción detallada de la invención

Sorprendentemente, se ha encontrado que mediante la toma de una corriente de suspensión de diluyente contaminado con monómero y comonómero procedente de la parte superior de una vaporización instantánea a alta presión, y

ES 2 269 120 T3

combinar la misma con la alimentación de comonómero de nuevo aporte a una columna de purificación del comonómero, y después de esto hacer pasar la corriente de suspensión de diluyente así purificada parcialmente a una columna de separación de las olefinas más ligeras, se puede reducir a la mitad el número de columnas de purificación y se requiere menos energía global para operar el procedimiento. Es completamente inesperado que el tomar una corriente contaminada con pequeñas cantidades de comonómero y combinar la misma con el volumen comparativamente grande de comonómero de nuevo aporte dé lugar a un beneficio en lugar de un perjuicio.

La presente invención es aplicable a cualquier polimerización de al menos un monómero en un líquido que es al menos sustancialmente no reactivo.

La invención se aplica particularmente a las polimerizaciones de olefinas en un diluyente en el que el polímero que se obtiene es insoluble bajo las condiciones de la polimerización. Lo más particularmente la invención se aplica a cualquier polimerización de olefinas en un reactor de circuito cerrado que utiliza un diluyente de tal manera que se produce una suspensión de producto de polímero y diluyente. Los monómeros de olefinas adecuados son las 1-olefinas que tiene hasta 8 átomos de carbono por molécula y ninguna ramificación más cerca del doble enlace que la posición 4. La invención es particularmente adecuada para la copolimerización de etileno y una 1-olefina superior tal como buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno. Se prefiere especialmente el etileno y 0,01 a 10, preferiblemente 0,01 a 5, y lo más preferiblemente 0,1 a 4 por ciento en peso de olefina superior basado en el peso total de etileno y de comonómero. Alternativamente se puede usar suficiente comonómero para proporcionar las cantidades descritas anteriormente de incorporación de comonómero en el polímero.

Los diluyentes adecuados (como opuestos a los disolventes o los monómeros) se conocen bien en la técnica e incluyen los hidrocarburos que son inertes y líquidos bajo las condiciones de reacción. Los hidrocarburos adecuados incluyen isobutano, n-butano, propano, n-pentano, i-pentano, neopentano, y n-hexano, siendo especialmente preferido el isobutano.

Los catalizadores adecuados para las polimerizaciones en suspensión se conocen bien en la técnica. Particularmente adecuado es el óxido de cromo sobre un soporte tal como la sílice, como se describe ampliamente, por ejemplo, por Hogan y Banks, en el Documento US 2.285.721 (Marzo de 1958).

La referencia en la presente invención a los soportes de sílice quiere significar que comprende también cualquier soporte que contiene sílice conocido tal como, por ejemplo, sílice-alúmina, sílice-óxido de titanio y sílice-alúmina-óxido de titanio. Se puede usar también cualquier otro soporte conocido tal como el fosfato de aluminio. La invención se aplica también a las polimerizaciones que usan catalizadores de compuestos orgánicos de metal que incluyen aquellos a los que frecuentemente se hace referencia en la técnica como los catalizadores tipo Ziegler.

En dichas polimerizaciones que usan una zona de reacción de circuito cerrado, la separación de polímero (en mezcla con el diluyente) se puede efectuar sobre una base intermitente usando circuitos de sedimentación como se conoce bien en la técnica. Preferiblemente, sin embargo, el efluente del reactor se separa de manera continua lo que se puede hacer viable, por ejemplo, mediante la operación del reactor a una concentración de sólidos tan elevada como sea posible. Para los polímeros de densidad típica (0,936-0,970) (más generalmente 0,950-0,960) esta puede ser al menos de 40 por ciento en peso de sólidos basado en el peso de las partículas de polímero y el peso del diluyente en la zona de reacción. Con otras resinas, la concentración de sólidos puede ser tan elevada como el 70 por ciento en peso o superior. Con las resinas de densidad más baja (0,920-0,935) el contenido en sólidos estará generalmente en el intervalo de 20-30 por ciento en peso basado en el peso de las partículas de polímero y el peso del diluyente en la zona de reacción. Mientras que la separación de modo continuo tiene ventajas sobre la separación de modo intermitente de los circuitos de sedimentación, ella tiene la desventaja de dar lugar a que más diluyente sea separado con el polímero. De acuerdo con una realización preferida de esta invención, que usa una vaporización instantánea a presión elevada (por ejemplo, como una consecuencia del calentamiento del efluente del reactor) en combinación con una vaporización instantánea a baja presión y el reciclado de la mayor parte del diluyente con sólo una purificación mínima a lo sumo (es decir, la separación del oxígeno, y/o el agua por ejemplo) y retirar una corriente de suspensión de diluyente de reciclado que se trata posteriormente para separar los monómeros para proporcionar un diluyente libre de monómero para la preparación del catalizador, se proporciona un procedimiento particularmente eficaz. Este beneficio se hace extensivo tanto a los costes de construcción de la planta más bajos, en virtud de usar sólo dos columnas de fraccionamiento en lugar de cuatro, sino también a los costes de operación más bajos.

En referencia ahora a la Figura como una ilustración de una realización de la invención, se muestra un reactor de circuito cerrado 10 que tiene segmentos verticales 12, segmentos horizontales superiores 14 y segmentos horizontales inferiores 16. Estos segmentos horizontales superiores e inferiores definen zonas superiores e inferiores de flujo horizontal. Alternativamente, los segmentos superiores y/o inferiores pueden ser una estructura curvada continuamente, es decir dos codos unidos juntos. El reactor se puede enfriar mediante medios convencionales tales como cambiadores de calor de dos tubos. Cada segmento está conectado al segmento siguiente mediante un pliegue o codo liso 18 que proporciona así una vía de flujo continuo sustancialmente libre de obstrucciones internas. La mezcla de polimerización se hace circular por medio de un propulsor (no mostrado) accionado mediante el motor 20. Un accesorio hueco alargado para la separación continua de una suspensión de producto intermedio se designa de manera general mediante el carácter de referencia 22. El mecanismo de separación continua 22 se muestra localizado adyacente a un extremo aguas abajo de una de las secciones horizontales inferiores del circuito cerrado del reactor 16 y adyacente a un codo de conexión 18.

ES 2 269 120 T3

El accesorio de separación continua se muestra en el extremo aguas abajo de un segmento horizontal inferior del reactor de circuito cerrado que es una localización preferida. Otra localización preferida es la parte inferior del codo de un segmento vertical descendente (basado en la dirección del flujo). La localización puede estar en una zona cerca del último punto en el circuito en el que el flujo gira hacia arriba antes del punto de introducción del catalizador de tal manera que permita que el catalizador de nuevo aporte permanezca en el reactor el máximo tiempo posible antes de que él pase al punto de separación. Sin embargo, el accesorio de separación continua puede estar localizado sobre cualquier segmento o cualquier codo.

La suspensión de producto intermedio separada continuamente (efluente del reactor) se hace pasar vía el conducto de retirada del efluente de polimerización 24 a una cámara de separación por vaporización instantánea a presión elevada 28. Se inyecta generalmente agua u otros agentes adecuados vía el conducto de inyección de agua 26 para inactivar el catalizador. Puesto que estos son venenos del catalizador por definición, ellos se deben separar o al menos separar esencialmente de cualquier corriente de recicló al reactor. El conducto 24 incluye un conducto circundante 30 que está provisto con un fluido calentado que proporciona un calentamiento indirecto al material en suspensión en el conducto de separación del efluente de polimerización 24 proporcionando así un calentador de la tubería de separación por evaporación instantánea para calentar el efluente del reactor con anterioridad a su introducción en la cámara de separación por vaporización instantánea a presión elevada 28 que es la zona principal de separación por vaporización instantánea del vapor.

El vapor, que en la realización mostrada comprende la mayor parte de los componentes no sólidos del efluente de polimerización, se retira vía la tubería de gas de separación por vaporización instantánea a presión elevada 32. Este vapor es principalmente el diluyente de isobutano. El contiene también la mayor parte de los monómeros de etileno y de 1-hexeno sin reaccionar. Los sólidos (el polímero) y una pequeña cantidad de disolvente y de monómeros arrastrados se retiran vía la tubería de recuperación de sólidos de la cámara de separación por vaporización instantánea a presión elevada 34 que contiene la válvula superior 36 y la válvula inferior 38. La válvula 36 se abre periódicamente para permitir que el polímero fluya hacia abajo a través de la tubería 34. A continuación la válvula 36 se cierra y la válvula 38 se abre lo que permite que el polímero fluya fuera hacia la recuperación e inevitablemente permite algo de reflujo del vapor en la zona de la tubería 34 entre las dos válvulas. Sí algunos finos de polímero han sido arrastrados por cabeza con el vapor ellos se pueden separar mediante filtros y/o ciclones convencionales.

Los contenidos de la tubería de recuperación de sólidos 34 se vacían a continuación en una segunda zona de separación por vaporización instantánea, la cámara de separación por vaporización instantánea a baja presión 40 en la que los sólidos se separan del líquido y/o del vapor arrastrados. Los sólidos pasan vía la tubería 42 que tiene una válvula superior 44 y una segunda válvula inferior 46 que operan de la misma manera que las válvulas 36 y 38. A continuación el polímero que se obtiene se puede tratar en una operación de acabado convencional tal como en un extrusor de husillo.

El producto de cabeza, que contiene la mayor parte del líquido y/o vapor arrastrados, procedente de la cámara de separación por vaporización instantánea a baja presión 40 pasa vía la tubería de gas de separación por vaporización instantánea a baja presión 48 a un medio de presurización tal como, por ejemplo, la primera etapa del compresor del gas de separación por vaporización instantánea 50, el refrigerante del gas de separación por vaporización instantánea 52 y la segunda etapa del compresor del gas de separación por vaporización instantánea 54. El gas comprimido y enfriado que se obtiene (en su mayor parte diluyente, monómeros, nitrógeno, butano y hexano) con trazas de otros materiales (oligómeros, hidrógeno, metano, etano, propano, y agua) se combina vía la tubería 56 con la tubería 32 que transporta el gas de separación por vaporización instantánea a presión elevada para proporcionar la tubería de los gases de separación por vaporización instantánea combinados 58. A continuación la corriente de los gases de separación por vaporización instantánea combinados se hacen pasar a través del lecho de desoxigenación 60.

Puesto que el oxígeno es generalmente un veneno del catalizador se prefiere en gran manera someter esta corriente completa transportada por la tubería 58 a una etapa de separación del oxígeno. Las corrientes de alimentación de etileno de nuevo aporte están generalmente suficientemente libres de oxígeno de tal manera que no envenenan el catalizador a medida que llegan procedentes de la fuente de suministro. Si el etileno de nuevo aporte no estuviera libre de oxígeno, se emplean generalmente etapas de separación antes de usar el monómero. En cualquier caso, el monómero principal de nuevo aporte tal como el etileno se hace pasar generalmente a través de un equipo de tratamiento del monómero principal, según se muestra en la presente invención mediante el carácter de referencia 83 para separar el agua y cualesquiera otros venenos del catalizador que puedan estar presentes en el etileno de nuevo aporte tales como CO, CO₂, compuestos de azufre o compuestos oxigenados como se conoce en la técnica.

El efluente del lecho de desoxigenación 60 se hace pasar vía la tubería del gas de separación por vaporización instantánea desoxigenado 62 (reciclo total del diluyente) al refrigerante del reciclo del diluyente 68. En este punto se separa una tubería de la suspensión para la separación especial del monómero. Esto se puede efectuar mediante la toma de una corriente de vapor vía la tubería de la corriente de suspensión del vapor de reciclo del diluyente 64 ó mediante la tubería de la corriente de suspensión del líquido de reciclo del diluyente 66, ó ambas, estando controladas estas tuberías, si así se desea, mediante válvulas, no mostradas.

La mayor parte del diluyente de reciclo que contiene el monómero se hace pasar vía la tubería de alimentación al recipiente de compensación de reciclo de diluyente 70 a un recipiente (almacenamiento) de compensación de reciclo del diluyente 72. El recipiente 72 sirve como un depósito de vaporización instantánea ya que es un tambor de

ES 2 269 120 T3

separación vapor-líquido. Los productos ligeros (en su mayor parte monómero de etileno y diluyente) se separan por vaporización instantánea vía la tubería de separación de los productos ligeros 76 y llegan a constituir una parte de la tubería de reciclo de la corriente de suspensión del diluyente combinada 78. La mayor parte de la corriente de reciclo que comprende el diluyente, monómero de 1-hexeno, y monómero de etileno se hace pasar directamente de vuelta al reactor sin experimentar cualquier etapa de separación del monómero vía la tubería principal de reciclo del diluyente 74 que contiene la bomba 77. Si se desea, se pueden realizar otras etapas de purificación tales como la separación del agua sobre esta corriente por medio, por ejemplo del equipo de tratamiento del comonómero y el diluyente de reciclo 75.

Así el reciclo total de diluyente como se encuentra en la corriente 62 se divide en la tubería de reciclo de la corriente de suspensión del diluyente combinada 78 y la tubería principal de reciclo del diluyente 74.

En una realización más específica de esta invención, si se acumulan cantidades excesivas de productos ligeros (es decir, nitrógeno, etano, y propano, por ejemplo) en la tubería principal de reciclo del diluyente 74, una cantidad superior de corriente de suspensión con vapor de diluyente se puede retirar vía la tubería 64 y/o la 76, y preferiblemente vía la 76.

De una manera similar, se puede arrastrar una cantidad incrementada de reciclo líquido vía la tubería de la corriente de suspensión de líquido de reciclo del diluyente 66 para controlar los productos pesados (n-hexano u oligómeros, por ejemplo) en la tubería principal de reciclo del diluyente.

El comonómero de 1-hexeno de nuevo aporte se lleva vía la tubería de alimentación del comonómero de hexeno 86 y se hace pasar a una columna de desgasificación del hexeno y de separación de los productos pesados 92.

El producto de cabeza de la columna de desgasificación del hexeno y de separación de los productos pesados 92 se separa vía la tubería de cabeza de la desgasificación del hexeno 94 y se introduce en una columna de desgasificación y de separación de los productos ligeros 98. El diluyente de nuevo aporte, isobutano en el caso que se ilustra, se introduce vía la tubería de reposición del diluyente de nuevo aporte 84. Debido a la eficacia excepcional del procedimiento global solo se requiere una cantidad muy pequeña de diluyente de nuevo aporte, por ejemplo menos de 1 por ciento en peso por hora, y generalmente sólo aproximadamente 0,001-0,5, y preferiblemente 0,005-0,01 kg por kg de polímero producido en el reactor. Por razones de conveniencia, la tubería de reposición del diluyente de nuevo aporte 84 y la tubería de cabeza de la desgasificación del hexeno 94 se pueden combinar para formar la tubería de entrada en la columna de desgasificación del isobutano y de separación de los productos ligeros 96 puesto que la corriente transportada por la tubería 94 contiene en su mayor parte isobutano con algo de etileno, el cual etileno se puede separar fácilmente en la columna 98 y retirado por cabeza vía la tubería de retirada del vapor 100. Además de la separación del etileno del isobutano de nuevo aporte y del de reciclo, la columna 98 separa también el oxígeno y el nitrógeno del isobutano de nuevo aporte y del de reciclo. Estos pueden ir a la antorcha o el oxígeno y el nitrógeno se pueden separar del etileno y el etileno reciclado a la zona de reacción mediante medios convencionales no mostrados.

La corriente de suspensión combinada que fluye vía la tubería 78 se hace pasar a la columna de desgasificación del hexeno y de separación de los productos pesados 92 la cual es un componente estándar para la purificación del monómero de 1-hexeno de nuevo aporte. La columna 92 produce 1-hexeno purificado (que se retorna a la zona de reacción vía la tubería 110) mediante la separación de los productos ligeros (isobutano y etileno) vía la tubería 94 y mediante la separación del hexano vía la tubería 112.

De acuerdo con esta invención la corriente de diluyente de la corriente de suspensión que contiene los monómeros indeseables se purifica mediante la introducción de la misma en la columna 92 con todo el monómero de 1-hexeno de nuevo aporte. Esto se efectúa, por ejemplo simplemente mediante la unión de la tubería de la corriente de suspensión combinada 78 y la tubería de introducción del monómero de 1-hexeno de nuevo aporte 86 para proporcionar la tubería de entrada en la columna de desgasificación del hexeno y de separación de los productos pesados 90 la cual alimenta a la columna 92. Por supuesto se puede usar la introducción por separado de las tuberías 78 y 86 si se desea un ajuste más preciso del punto de introducción para las dos corrientes de alimentación diferentes.

Otras corrientes que contienen pequeñas cantidades de diluyente tales como la purga de secado del copo (que contiene típicamente, además del diluyente, pequeñas cantidades de productos ligeros tales como nitrógeno y etileno así como también comonómero de 1-hexeno) se pueden alimentar también a la columna de desgasificación 92 si se desea.

A continuación el diluyente de reciclo se retira de la columna de desgasificación y de separación de los productos ligeros 98 vía la tubería de reciclo del diluyente libre de olefina 102. La bomba 103 sirve para propulsar el diluyente líquido de reciclo de la corriente de suspensión a la zona de mezcla del catalizador y para elevar la presión a la presión del reactor. También en la tubería 102 pueden estar refrigerantes, no mostrados. Esta corriente ha tenido el comonómero de 1-hexeno separado en la columna 92 y el monómero de etileno separado (vía la tubería 100) en la columna 98. Así este diluyente de reciclo de la corriente de suspensión purificado se introduce en la fuente de lodos del catalizador 106 en la que el mismo se mezcla con el catalizador seco introducido vía la tubería de introducción del catalizador 104. A continuación el lodo purificado/catalizador que se obtiene se lava abundantemente en la zona de reacción vía la tubería de introducción del lodo catalítico 108 usando el isobutano de lavado de la tubería 109.

ES 2 269 120 T3

Además de las tuberías de la alimentación de nuevo aporte, se proporciona una tubería de alimentación de ingredientes opcional 80 para cualquier otro ingrediente que se pueda desear tal como el hidrógeno para el control del peso molecular.

5 La alimentación principal de monómero, el etileno en el caso que se ilustra, se introduce vía la tubería principal de alimentación del monómero de nuevo aporte 82. Las tuberías 74, 80 y 82 se pueden introducir por separado en la zona de reacción o se juntan para formar la tubería de etileno de nuevo aporte y de reciclado del diluyente principal combinadas 88 según se muestra.

10 La zona de la cámara de separación por vaporización instantánea a presión elevada se puede operar a una presión dentro del intervalo de 7-105 kg/cm², preferiblemente de 8,8-19 kg/cm², y más preferiblemente de 10,5-17,6 kg/cm². La zona de la cámara de separación por vaporización instantánea a presión elevada se puede operar a una temperatura dentro del intervalo de 37,8-121°C, preferiblemente 54,4-110°C, y más preferiblemente 65,6-98,9°C. Los intervalos más estrechos son particularmente adecuados para la polimerización usando comonomero de 1-hexeno y diluyente de isobutano, siendo el intervalo más amplio adecuado para los comonomeros de 1-olefina superior y los diluyentes hidrocarbonados en general.

15 La zona de la cámara de separación por vaporización instantánea a baja presión se puede operar a una presión dentro del intervalo de 0,07-3,5 kg/cm², preferiblemente de 0,35-2,8 kg/cm², y más preferiblemente de 0,7-2,8 kg/cm². La zona de la cámara de separación por vaporización instantánea a baja presión se puede operar a una temperatura dentro del intervalo de 37,8-121°C, preferiblemente 54,4-110°C, y más preferiblemente 65,6-98,9°C. Generalmente la temperatura en la zona de la cámara de separación por vaporización instantánea a baja presión será la misma ó 0,6-11°C por debajo de la de la cámara de separación por vaporización instantánea a presión elevada aunque es posible operar a una temperatura más elevada. Los intervalos más estrechos son particularmente adecuados para la polimerización usando el comonomero de 1-hexeno y diluyente de isobutano, siendo adecuados los intervalos más amplios para los comonomeros de 1-olefina superior y los diluyentes hidrocarbonados en general.

20 Al menos un 80 por ciento en peso de los componentes fluidos (líquidos y vapores) se pueden vaporizar instantáneamente de manera fácil por cabeza (es decir vía la tubería 32) usando la cámara de vaporización instantánea a presión elevada. Preferiblemente las temperaturas y las presiones se eligen de tal manera que se vaporice instantáneamente al menos un 90 por ciento en peso por cabeza, y lo más preferiblemente al menos un 95 por ciento en peso. Generalmente se usarán presiones en el intervalo de 10,5-14 kg/cm² las cuales - con diluyente de isobutano, monómero de etileno y bastante comonomero de 1-hexeno para darán un polímero de 0,945-0,956 de densidad (según se mide mediante ASTM D 1505-68) - dará lugar a que entre un 90 y 95 por ciento en peso se vaporice instantáneamente por cabeza a partir de la zona de vaporización instantánea a presión elevada cuando se emplea un calentador de la tubería de vaporización instantánea u otros medios para proporcionar una temperatura apropiada como se estableció en la presente invención anteriormente.

25 Mientras que la invención se describe en la Figura en conexión con un sistema que usa un calentador de la tubería de vaporización instantánea y una combinación de depósito de vaporización instantánea a presión elevada/vaporización instantánea a baja presión, la misma es también aplicable a un sistema con sólo una vaporización instantánea a baja presión con o sin un calentador de la tubería de vaporización instantánea, es decir, la tubería 26 podría alimentar directamente al depósito de vaporización instantánea a baja presión 40 lo cual sería lo mismo que restringir la vaporización instantánea en el depósito de vaporización instantánea a presión elevada a cero.

30 Existen dos consideraciones con respecto al uso del reciclado para la preparación del lodo catalítico y su introducción en la zona de reacción.

35 La primera consideración es el contacto real del catalizador seco con el diluyente para humedecer el catalizador y producir un lodo catalítico. Para esta humectación, sólo se requiere aproximadamente 0,01-5, preferiblemente 0,02-2, y más preferiblemente 0,03-1 por ciento en peso del diluyente de reciclado total. En esta etapa no debe existir monómero o al menos esencialmente no monómero en el diluyente de reciclado de contacto.

40 La segunda consideración es el lavado del lodo en la zona de reacción. En la presente invención se puede tolerar una pequeña cantidad de comonomero e incluso una cantidad muy pequeña de etileno aunque se prefiere un diluyente libre de monómero o al menos esencialmente libre de monómero.

45 Puesto que sólo aproximadamente 0,5-20, más generalmente 1-10, y lo más generalmente 2-5 por ciento en peso del diluyente de reciclado se requiere para humedecer y lavar el catalizador, el 80-99,5 restante, más generalmente el 90-99, y lo más generalmente el 95-98 por ciento en peso se puede justamente reciclar sin separación de la olefina de acuerdo con esta invención. La cantidad de reciclado de diluyente principal estará hacia el extremo inferior de estos intervalos, es decir más probable 80-90 ó al menos 85-95 por ciento en peso del diluyente total con anterioridad a la retirada de cualquier diluyente de reciclado de la corriente de suspensión en aquellos casos en los que se desea controlar los productos pesados o ligeros acumulados como se describió en la presente invención anteriormente. Mientras que definidos en términos de porcentajes basados en el diluyente de reciclado total, estos mismos números de porcentajes se pueden usar para definir las corrientes de reciclado basados en el diluyente separado por cabeza de la cámara de vaporización instantánea a presión elevada (en vez del diluyente de reciclado total) puesto que muy poco isobutano es arrastrado en el polímero que va a la cámara de vaporización instantánea a baja presión.

ES 2 269 120 T3

La expresión esencialmente libre de olefinas según se usa en conexión con el diluyente de reciclo como en la tubería 102 quiere significar que el diluyente de reciclo estará suficientemente libre de olefina de tal manera que cuando se use bien para humedecer el catalizador para producir un lodo catalítico o para lavar el lodo en la zona de reacción, no exista interferencia con la función del catalizador en la polimerización de la olefina.

5

Preferiblemente la expresión esencialmente libre de olefinas según se usa en conexión con el diluyente de reciclo como en la tubería 102 quiere significar 0-1 ppm, ó alternativamente 1-10 ó tanto como 5-200 ppm en peso basado en el peso de monómero y de diluyente en el caso del etileno. Igualmente niveles bajos de contenido en olefina superior en la tubería del diluyente de reciclo como en la tubería 102 se pueden conseguir de acuerdo con esta invención aunque se pueden tolerar 0-2 por ciento o alternativamente 1-10 por ciento en peso basado en el peso de monómero y de diluyente en el caso de las olefinas superiores tales como el 1-hexeno.

10

Realización ilustrativa calculada

Lo que sigue es una simulación de un procedimiento de polimerización y de acabado de un polímero realizado de acuerdo con una realización de esta invención. Todos los materiales se describen en términos de kg/h.

15

Monómero de etileno de nuevo aporte y libre de oxígeno se hace pasar a través de una unidad de tratamiento para separar cualquier agua u otros venenos del catalizador a una velocidad de aproximadamente 12000 kg/h como se representa en la Figura. No se introduce hidrógeno. Se introduce comonómero de 1-hexeno de nuevo aporte a una velocidad de aproximadamente 60 kg/h. Se introduce diluyente de isobutano de nuevo aporte a una velocidad de aproximadamente 18 kg/h. Se introduce óxido de cromo sobre un soporte de sílice en una fuente de lodo.

20

El efluente de la polimerización se retira de la zona de reacción vía un dispositivo de separación en continuo, se hace pasar a través de un calentador de la tubería de vaporización instantánea para vaporizar al menos la mayor parte del diluyente líquido y se introduce en un depósito de vaporización instantánea a presión elevada. El depósito de vaporización instantánea a presión elevada se opera a una presión de aproximadamente 11,6 kg/cm² y una temperatura de aproximadamente 82,2°C. La mayor parte (94 por ciento en peso) del líquido se vaporiza instantáneamente por cabeza y se divide en una corriente principal y una corriente de suspensión. La corriente principal (en su mayor parte diluyente de isobutano con una pequeña cantidad de etileno y 1-hexeno) se recicla a la reacción. La corriente de suspensión se somete a la separación del 1-hexeno y posteriormente a la separación del etileno como se muestra en la Figura 1 (por medio de las columnas de desgasificación del hexeno y de desgasificación del isobutano, respectivamente. El etileno en una cantidad de aproximadamente 144 kg/h y pequeñas cantidades de nitrógeno, etano, isobutano, y trazas de oxígeno, propano, butano y agua se separan de la parte superior de la columna de desgasificación del isobutano. Una cantidad muy pequeña de 1-hexeno, n-hexano, oligómero y posiblemente una cantidad muy pequeña de isobutano se eliminan del fondo de la columna de desgasificación del hexeno. El polímero y una pequeña cantidad de líquido arrastrado se hace pasar desde la parte inferior del depósito de vaporización instantánea a presión elevada a un depósito de vaporización instantánea a baja presión en el que la mayor parte del líquido restante se vaporiza instantáneamente por cabeza y se recupera el polímero, todo según se muestra en la Figura. El polímero que se obtiene tiene una densidad de aproximadamente 0,95 g/cm³ y un índice de fluidez según se mide mediante ASTM D 1238, Condición E de aproximadamente 0,2.

25

30

35

40

Mientras que esta invención se ha descrito en detalle para el propósito de ilustración, no se pretende que esté limitada por dicha descripción sino que se pretende que cubra todos los cambios y modificaciones dentro del alcance de la misma.

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento que comprende:

5 introducir un efluente (24) procedente de una zona de polimerización (10), comprendiendo dicho efluente polímero sólido y un fluido que comprende el diluyente, en una zona de vaporización instantánea (28) bajo condiciones de temperatura y de presión de tal manera que una parte más importante de dicho fluido se vaporice instantáneamente por cabeza para formar una corriente de gas de vaporización instantánea (32);

10 retirar por separado disco polímero sólido y el fluido restante como un producto intermedio (34) de dicho procedimiento;

15 dividir dicha corriente de gas de vaporización instantánea en dos corrientes, una corriente principal de reciclado del diluyente (70, 74) que constituye una parte más importante de dicha corriente de gas de vaporización instantánea, y una corriente de suspensión de reciclado del diluyente (64, 66, 78) que constituye una parte pequeña de dicha corriente de gas de vaporización instantánea;

20 reciclar dicha corriente principal de reciclado del diluyente a dicha zona de polimerización; hacer pasar dicha corriente de suspensión de reciclado del diluyente a través de una zona de separación de las olefinas (92, 98) para producir una corriente de diluyente de reciclado al menos esencialmente libre de olefinas (102); hacer pasar dicha corriente de suspensión de diluyente de reciclado al menos esencialmente libre de olefinas a una zona de mezcla del catalizador (106) para producir un catalizador; y

25 hacer pasar dicho catalizador a dicha zona de polimerización.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho polímero sólido es un copolímero producido a partir de etileno y una 1-olefina superior, en el que dicha zona de vaporización instantánea (28) es una zona de vaporización instantánea a presión elevada y en el que dicho polímero sólido se recupera mediante hacer pasar dicho producto intermedio (34) de dicho procedimiento a una segunda zona de vaporización instantánea (40) operada a una presión inferior a la presión de dicha zona de vaporización instantánea a presión elevada y vaporizar instantáneamente al menos una parte más importante de dicho fluido restante de dicho producto intermedio y en el que dicha zona de separación de olefinas (92, 98) comprende una primera zona de separación de olefinas (92) en la que se separa la 1-olefina superior sin reaccionar y una segunda zona de separación de olefinas (98) en la que se separa el etileno sin reaccionar.

3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicho efluente se calienta (30) con anterioridad a dicha introducción dentro de dicha zona de vaporización instantánea a presión elevada (28).

4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicha zona de vaporización instantánea a presión elevada (28) se opera a una temperatura dentro del intervalo de 54,4°C-110°C y una presión dentro del intervalo de 875 kPa-1894 kPa.

5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicha segunda zona de vaporización instantánea (40) se opera a una temperatura dentro del intervalo de 54,4°C-110°C y una presión dentro del intervalo de 34,4 kPa a 276 kPa.

6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicho fluido introducido dentro de dicha zona de vaporización instantánea a presión elevada (28) comprende predominantemente diluyente con cantidades menores de monómero de etileno sin reaccionar y de 1-olefina superior sin reaccionar.

7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicha 1-olefina superior es 1-hexeno y dicho diluyente es isobutano.

8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que, en dicha segunda zona de separación de olefinas (98), se separan también los productos ligeros que comprenden hidrógeno, nitrógeno, metano y etano.

9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicha corriente de suspensión de diluyente de reciclado esencialmente al menos libre de olefinas (102) se mezcla con óxido de cromo sobre un soporte de sílice en dicha zona de mezcla del catalizador (106).

10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicha corriente principal de reciclado del diluyente (74) se hace pasar a través de una zona de tratamiento (75) para separar los venenos del catalizador para proporcionar así una corriente principal de reciclado del diluyente que contiene olefina, esencialmente libre de venenos del catalizador.

11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que dicha corriente principal de reciclado del diluyente que contiene olefina, esencialmente libre de venenos del catalizador se hace pasar a dicha zona de polimerización (10) sin cualquier etapa de separación de olefinas.

ES 2 269 120 T3

12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicha corriente principal de reciclo del diluyente (74) se vigila para controlar los productos ligeros y se produce un volumen incrementado de corriente de suspensión de reciclo del diluyente vapor en respuesta a una indicación de productos ligeros en exceso en dicha corriente principal de reciclo del diluyente.

13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicha corriente principal de reciclo del diluyente (74) se vigila para controlar los productos pesados y se produce un volumen incrementado de componente de la corriente de reciclo del diluyente líquido en respuesta a una indicación de productos pesados en exceso en dicha corriente principal de reciclo del diluyente.

14. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicha corriente de suspensión de diluyente de reciclo esencialmente libre de olefinas (102) se divide en una primera parte y una segunda parte (109), usándose la primera parte para su puesta en contacto con el catalizador sólido en dicha zona de mezcla del catalizador (106) para producir un lodo catalítico (108) y usándose dicha segunda parte para lavar dicho lodo catalítico dentro de dicha zona de polimerización (10).

15. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que dicha primera parte constituye entre 0,02 - 2 por ciento en peso basado en el diluyente total en dicha corriente de gas de vaporización instantánea.

16. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:

retirar continuamente un efluente (24) de una zona de polimerización en circuito cerrado (10), comprendiendo dicho efluente copolímero sólido de etileno/1-hexeno y un fluido que comprende isobutano como dicho diluyente y una pequeña cantidad de monómero de etileno y de comonómero de 1-hexeno en el mismo;

hacer pasar dicho efluente a través de una zona de calentamiento (30) y después de esto en una zona de vaporización instantánea a presión elevada (28) que se opera a una temperatura de 65,6-98,9°C y una presión de 1,03 MPa - 1,72 MPa, por medio de lo cual un 90-95 por ciento en peso de dicho fluido se vaporiza instantáneamente por cabeza para formar una corriente de gas de vaporización instantánea a presión elevada predominantemente de isobutano (32);

retirar por separado dicho copolímero y líquido arrastrado como dicho producto intermedio (34) de dicho procedimiento y hacer pasar dicho producto intermedio de dicho procedimiento a una zona de vaporización instantánea a baja presión (40) operada a una temperatura dentro del intervalo de 65,6-98,9°C y una presión dentro del intervalo de 68,9 kPa - 276 kPa;

vaporizar y vaporizar instantáneamente dicho líquido arrastrado de dicha zona de vaporización instantánea a baja presión para producir una corriente de vaporización instantánea a baja presión predominantemente de isobutano (48);

comprimir y enfriar dicha corriente de vaporización instantánea a baja presión para producir una corriente de vaporización instantánea en la zona de vaporización instantánea a baja presión comprimida (56) y combinar dicha corriente de vaporización instantánea en la zona de vaporización instantánea a baja presión comprimida con dicha corriente de gas de vaporización instantánea a presión elevada (32) para proporcionar una corriente total de isobutano de reciclo (58, 62);

dividir dicha corriente total de isobutano de reciclo en dichas dos corrientes, una corriente principal de reciclo de isobutano (70, 74) que comprende 88-92 por ciento en peso de dicho isobutano en dicha corriente total de isobutano de reciclo, y una corriente de suspensión de reciclo de isobutano (64, 66, 76) que comprende el resto de dicho isobutano en dicha corriente total de isobutano de reciclo;

hacer pasar dicha corriente principal de reciclo de isobutano a través de una zona de tratamiento (75) para separar el agua y a continuación a dicha zona de polimerización (10);

hacer pasar dicha corriente de suspensión de reciclo de isobutano junto con la alimentación de 1-hexeno de nuevo aporte (86) a través de una primera zona de fraccionamiento (92) para separar esencialmente todo de dicho 1-hexeno contenido en dicha corriente de suspensión de reciclo de isobutano y recuperar una corriente de suspensión de reciclo de isobutano esencialmente libre de 1-hexeno (94);

hacer pasar dicha corriente de suspensión de reciclo de isobutano esencialmente libre de 1-hexeno a una segunda zona de fraccionamiento (98) en la que se separan los productos ligeros que incluyen el etileno para proporcionar una corriente de suspensión de reciclo de isobutano esencialmente libre de olefinas (102);

enfriar dicha corriente de suspensión de reciclo de isobutano esencialmente libre de olefinas para proporcionar una corriente de suspensión de reciclo de isobutano esencialmente libre de olefinas;

ES 2 269 120 T3

hacer pasar dicha corriente de suspensión de reciclado de isobutano esencialmente libre de olefinas a dicha zona de mezcla del catalizador (106) en la que la misma se usa para producir un lodo catalítico (108) que comprende óxido de cromo sobre sílice; y

5 hacer pasar dicho lodo catalítico a dicha zona de polimerización (10).

17. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:

10 copolimerizar etileno y una 1-olefina superior en una zona de polimerización (10) en la presencia de un diluyente líquido para producir un copolímero;

retirar dicho efluente (24) de dicha zona de polimerización (10), comprendiendo dicho efluente copolímero sólido retirado, diluyente retirado, etileno sin reaccionar retirado y 1-olefina superior sin reaccionar retirada;

15 hacer pasar dicho efluente dentro de una zona de vaporización instantánea (28) bajo condiciones de temperatura y de presión tales que una parte más importante de los componentes fluidos en el mismo se vaporicen instantáneamente por cabeza para formar una corriente de gas de vaporización instantánea (32);

20 recuperar dicho copolímero sólido retirado y los componentes fluidos restantes de dicha zona de vaporización instantánea como un producto (34) de dicho procedimiento;

25 dividir dicha corriente de gas de vaporización instantánea en dichas dos corrientes, una corriente principal de reciclado del diluyente retirado (70, 74) que constituye una parte más importante de dicha corriente de gas de vaporización instantánea, y una corriente de suspensión de reciclado del diluyente retirada (64, 66, 78) que constituye una parte pequeña de dicha corriente de gas de vaporización instantánea;

reciclar dicha corriente principal de reciclado de diluyente retirado a dicha zona de polimerización;

30 hacer pasar dicha corriente de suspensión de reciclado del diluyente retirado y una alimentación de 1-olefina de nuevo aporte (86) a una zona de desgasificación de la 1-olefina superior (92);

35 retirar de dicha zona de desgasificación de la 1-olefina superior una corriente de alimentación de comonomero de 1-olefina superior desgasificada (110) y una corriente de cabeza (94) que comprende el diluyente y etileno;

hacer pasar dicha corriente de cabeza que comprende el diluyente y etileno a una zona de separación de los productos ligeros (98);

40 separar el etileno como una corriente de cabeza (100) de dicha zona de separación de los productos ligeros y recuperar una corriente de reciclado del diluyente al menos esencialmente libre de olefinas (102) como un producto de dicha zona de separación de los productos ligeros; y

45 hacer pasar dicha corriente de suspensión de reciclado del diluyente al menos esencialmente libre de olefinas a dicha zona de mezcla del catalizador (106);

18. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, en el que dicha 1-olefina es 1-hexeno y dicho diluyente es isobutano y en el que dicho efluente se retira continuamente.

50 19. Aparato que comprende en combinación:

un reactor de circuito cerrado (10) que tiene un medio de separación continuo (22) para la recuperación del efluente del reactor;

55 un depósito de vaporización instantánea a presión elevada (28) que tiene un medio de separación por vaporización instantánea de vapor a presión elevada en una parte superior del mismo y un medio de separación del polímero en una parte inferior del mismo;

60 una tubería de vaporización instantánea calentada (30) que conecta dicho medio de separación continuo con dicho depósito de vaporización instantánea a presión elevada para transportar dicho efluente a dicho depósito de vaporización instantánea a presión elevada;

65 un recipiente de separación líquido-vapor (72) que tiene una entrada, un medio de separación por vaporización instantánea de vapor en una parte superior del mismo y un medio de separación del líquido en una parte inferior del mismo;

un primer conducto (32, 58, 62) que conecta dichos medios de separación por vaporización instantánea a presión elevada y dicha entrada de dicho recipiente de separación líquido-vapor para transportar por

ES 2 269 120 T3

cabeza desde dicho depósito de vaporización instantánea a presión elevada a dicho recipiente de separación líquido-vapor;

5 una columna de separación de los productos pesados (92) que tiene un medio de entrada, un medio de recuperación del vapor por cabeza, un medio de separación del producto intermedio y un medio de separación de los productos pesados inferior;

10 al menos un segundo medio de conducto (78) que conecta dicho primer conducto y dicho medio de entrada en la columna de separación de los productos pesados para separar una corriente de suspensión de dicho primer conducto;

un tercer medio de conducto (76) que conecta dicho medio de separación por vaporización instantánea del vapor de dicho recipiente de separación vapor-líquido y dicho al menos un segundo medio de conducto;

15 un cuarto medio de conducto (74) que conecta dicho medio de separación del líquido de dicho recipiente de separación líquido-vapor y dicho reactor de circuito cerrado;

una columna de desgasificación del diluyente (98) que tiene una entrada, medio de cabeza para separar el vapor y un medio de recuperación del producto en la parte inferior;

20 un quinto medio de conducto (96) que conecta dicho medio de recuperación del vapor por cabeza de dicha columna de separación de los productos pesados y dicha entrada de dicha columna de desgasificación del diluyente;

25 un tambor de lodos (106) para la mezcla del catalizador y el diluyente;

un sexto medio de conducto que conecta dicho medio de recuperación del producto en la parte inferior de dicha columna de desgasificación del diluyente y dicho tambor de lodos para hacer pasar el producto de la desgasificación desde dicha columna de desgasificación del diluyente a dicho tambor de lodos;

30 un séptimo conducto (108) que conecta dicho tambor de lodos y dicho medio de reactor de circuito cerrado para hacer pasar el lodo catalítico a dicho medio de reactor de circuito cerrado;

35 un octavo medio de conducto (86) para introducir el comonomero en dicha columna de separación de los productos pesados;

un noveno conducto (84) para introducir el diluyente en comunicación directa con dicho quinto conducto;

40 un décimo conducto (82) para introducir el monómero, estando dicho décimo conducto en comunicación directa con dicho cuarto conducto; y

medio de conducto (104) conectado a dicho tambor de lodos para la introducción del catalizador en dicho tambor de lodos.

45 20. Aparato de acuerdo con la reivindicación 19 que comprende además:

un depósito de vaporización instantánea a baja presión (40) que tiene una entrada, una salida del vapor por cabeza y una salida de recuperación del polímero en la parte inferior;

50 medio de conducto (34) que conecta dicho medio de separación de polímero de dicho depósito de vaporización instantánea a presión elevada y dicha entrada de dicho depósito de vaporización instantánea a baja presión;

55 medios de compresión del vapor (50, 54) que tienen un medio de entrada y un medio de salida;

medio de conducto (48) que conecta dicha salida del vapor por cabeza de dicho depósito de vaporización instantánea a baja presión y dicho medio de entrada de dicho medio de compresión para transportar el fluido de dicho depósito de vaporización instantánea a baja presión a dicho medio de compresión; y

60 medio de conducto (56) que conecta dicho medio de salida de dicho medio de compresión y dicho primer conducto para transportar el fluido comprimido a dicho primer conducto.

65

