

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 960 940**

51 Int. Cl.:

B01J 19/18 (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)
C08F 6/00 (2006.01)
C08F 210/06 (2006.01)
C08J 11/02 (2006.01)
B01J 8/24 (2006.01)
C08F 2/01 (2006.01)
C08F 2/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.06.2020 PCT/EP2020/066096**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2020 WO20260021**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2020 E 20731100 (2)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2023 EP 3986608**

54 Título: **Proceso para preparar polipropileno con recuperación mejorada**

30 Prioridad:

24.06.2019 EP 19182085

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.03.2024

73 Titular/es:

BOREALIS AG (100.0%)
Trabrennstrasse 6-8
1020 Vienna, AT

72 Inventor/es:

DISSAUER, CHRISTOPH y
BRUCKBAUER, STEFAN

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 960 940 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para preparar polipropileno con recuperación mejorada

5 La presente invención se refiere a un proceso para la polimerización de propileno. En particular, la presente invención se refiere a un proceso para producir copolímeros de propileno en un proceso multietapa con recuperación mejorada del monómero de propileno sin reaccionar y estable en funcionamiento con costes operativos mínimos. Además, la presente invención también se refiere a una planta de polimerización para producir copolímeros de propileno.

10

Antecedentes

15

Se sabe, por ejemplo por la EP 0 887 380 y la WO 2004/111095, polimerizar el propileno en un proceso de múltiples etapas para adaptar las propiedades del polipropileno final.

20

En la EP 2 796 472, el propileno se polimeriza en dos etapas de reacción, específicamente en un reactor de bucle seguido de un reactor de fase gaseosa conectado en serie, para producir polipropileno, que es particularmente adecuado para fabricar tuberías. Por otra parte, la EP 2 853 562 describe la polimerización de propileno en una configuración similar de reactor de bucle y reactor de fase gaseosa, en donde el polipropileno producido es particularmente adecuado para fabricar películas. Además, la EP 2 796 473 se refiere a un proceso para producir copolímeros de propileno que tienen una distribución de peso molecular amplia en por lo menos tres etapas de reacción, en donde, por ejemplo, una primera etapa de polimerización se lleva a cabo en un reactor de bucle, mientras que la segunda y la tercera etapas de polimerización se llevan a cabo en reactores de fase gaseosa conectados en serie.

25

30

En tales procesos de polimerización, es habitual que el monómero propileno aplicado no se consume completamente durante la polimerización, de tal manera que el monómero sin reaccionar debe ser eliminado del polímero final. Por razones económicas del proceso, el propileno sin reaccionar no se envía para su eliminación, sino que se recupera por lo menos parcialmente y se recicla a las etapas de reacción del proceso para su polimerización adicional. Por ejemplo, la EP 0 887 380 divulga que el producto de reacción que sale del reactor de fase gaseosa de una configuración de reactor en bucle-reactor de fase gaseosa se transfiere a una unidad de separación sólido/gas, en donde el polímero de polipropileno sólido se recupera como producto de fondo, mientras que la parte superior gaseosa que comprende el propileno sin reaccionar se recicla al reactor de fase gaseosa y/o al reactor en bucle a través de un sistema de recuperación de monómero. En este sistema de recuperación de monómeros, que puede incluir una unidad de membrana o columnas de separación, el monómero de propileno que se va a reciclar se libera del hidrógeno y/o de los hidrocarburos ligeros inertes.

35

40

En el caso de la producción de copolímeros de propileno, el propileno sin reaccionar se mezcla habitualmente con comonómeros sin reaccionar. Por ejemplo, al producir copolímeros de propileno-etileno, como los copolímeros aleatorios de propileno-etileno, la corriente de reciclado habitualmente contiene monómero de propileno sin reaccionar junto con comonómero de etileno sin reaccionar. De este modo, el etileno puede acumularse en un recipiente de alimentación de propileno de una etapa de reacción, a donde se recicla el propileno sin reaccionar. Sin embargo, unas concentraciones de etileno demasiado elevadas en la alimentación de propileno procedente de dicho recipiente de alimentación de propileno pueden provocar problemas operativos, en particular cuando la alimentación de propileno se introduce en un reactor de lechada o en un prepolimerizador precedente, ya sea debido a una reactividad demasiado elevada en el punto donde el catalizador nuevo suministrado entra en contacto con la alimentación de propileno en primer lugar o en el prepolimerizador y sus líneas de salida debido a la formación de subproductos pegajosos, que pueden aglomerarse.

45

50

55

60

65

Debido a esto, cuando se producen copolímeros de propileno-etileno con un alto contenido de etileno, como los copolímeros aleatorios de propileno-etileno, o bien debe limitarse el reciclado del monómero de propileno sin reaccionar que se mezcla inevitablemente con el comonómero de etileno, o bien debe eliminarse de la corriente de reciclado la mayor parte del comonómero de etileno arrastrado, que pasa entonces a un recipiente de alimentación de propileno o directamente a la etapa de prepolimerización como alimentación. Sin embargo, cuando el reciclado de monómeros de propileno sin reaccionar es limitado, por lo menos una parte del monómero de propileno sin reaccionar se envía para su eliminación, lo que deteriora la eficacia de recuperación del proceso de polimerización. Por otra parte, la eliminación del comonómero de etileno sin reaccionar requiere pasos de proceso adicionales. Por ejemplo, la concentración de comonómero de etileno sin reaccionar en una corriente de reciclado puede reducirse mediante destilación. Sin embargo, hacer funcionar permanentemente una columna de destilación de etileno en un sistema de recuperación consume mucha energía y es, por tanto, muy costoso. De igual manera, la eliminación del etileno puede llevarse a cabo en una columna de separación, en la que los componentes ligeros, como el hidrógeno y el etileno, se eliminan, por lo menos parcialmente, de la corriente de reciclado de propileno. De nuevo, la separación del etileno sin reaccionar a partir de un gran volumen de propileno sin reaccionar es un proceso que consume mucha energía y, por lo tanto, puede resultar antieconómico. Otra alternativa es procesar térmicamente la corriente de reciclado, lo que también aumenta considerablemente el consumo de energía y los costes operativos. En los procesos industriales de

polimerización, sin embargo, es un objetivo general minimizar los costes de instalación y funcionamiento necesarios.

Por lo tanto, sigue habiendo una necesidad de un proceso para producir copolímeros de propileno, en particular copolímeros de propileno y etileno, como copolímeros aleatorios de propileno-etileno, en un proceso multietapa que presente una eficiencia de recuperación mejorada del monómero de propileno sin reaccionar a costes operativos reducidos y sin afectar a la estabilidad del proceso de producción.

Sumario de la invención

La presente invención se basa en el descubrimiento de que la eficacia de la recuperación del monómero de propileno sin reaccionar en un proceso para producir copolímeros de propileno que comprende por lo menos tres etapas de reacción puede mejorarse con unos costes operativos mínimos y sin afectar a la estabilidad del proceso dividiendo una corriente específica de un sistema de recuperación del proceso en tres corrientes distintas. Específicamente, en el estado de la técnica, una corriente superior procedente de una columna de destilación del sistema de recuperación que comprende propileno sin reaccionar, etileno sin reaccionar y, opcionalmente, hidrógeno, se condensa habitualmente y se pasa a una columna de separación, donde los componentes ligeros, como el hidrógeno y el etileno, se eliminan por lo menos parcialmente. El resto que comprende propileno sin reaccionar se recicla luego a un recipiente de alimentación de propileno o a una etapa de reacción. En la presente invención, sin embargo, dicha corriente superior condensada de la columna de destilación del sistema de recuperación se divide en tres corrientes distintas, en donde una corriente se sigue pasando a una columna de separación, mientras que una corriente se pasa a la última etapa de reacción y una corriente se recicla de nuevo en la columna de destilación. Además, se ha descubierto que ya no es necesario otro recipiente de alimentación de propileno para la última etapa de reacción debido al reciclado de una corriente dividida. En consecuencia, pueden incluso reducirse los costes operativos del proceso y los costes de instalación de una unidad de polimerización respectiva.

Por lo tanto, en un aspecto, la presente invención se refiere a un proceso para producir un copolímero de propileno en por lo menos tres etapas de reacción conectadas en serie, que comprende los pasos de:

a) prepolimerizar un catalizador de polimerización introduciendo propileno, opcionalmente etileno, opcionalmente hidrógeno, el catalizador de polimerización y opcionalmente cocatalizador en una etapa de prepolimerización para producir un catalizador de polimerización prepolimerizado;

b) extraer el catalizador de polimerización prepolimerizado de la etapa de prepolimerización y pasarlo a una primera etapa de reacción;

c) polimerizar propileno introduciendo propileno, etileno y, opcionalmente, hidrógeno en la primera etapa de reacción para producir una primera mezcla de reacción que comprenda un primer copolímero de propileno, propileno sin reaccionar, etileno e hidrógeno sin reaccionar, si los hay;

d) extraer una primera corriente de producto que comprende la primera mezcla de reacción de la primera etapa de reacción y pasar por lo menos una parte de ella a una segunda etapa de reacción;

e) continuar la polimerización en la segunda etapa de reacción en presencia del primer copolímero de propileno, opcionalmente introducir propileno adicional, etileno adicional y/o hidrógeno adicional en la segunda etapa de reacción, para producir una segunda mezcla de reacción que comprenda una mezcla de polímero de propileno del primer copolímero de propileno y un segundo copolímero de propileno, propileno sin reaccionar, etileno sin reaccionar e hidrógeno, si los hay;

f) extraer una segunda corriente de producto que comprenda la segunda mezcla de reacción de la segunda etapa de reacción y pasar por lo menos una parte de la misma a una unidad de separación y separar la segunda corriente de producto en una primera corriente superior y una primera corriente inferior de producto, la primera corriente superior comprendiendo propileno sin reaccionar, etileno sin reaccionar, oligómeros, así como hidrógeno y cocatalizador, si los hay, y el primer producto inferior comprendiendo partículas sólidas de la mezcla de polímero de propileno;

g) recuperar la mezcla de polímeros de propileno de la primera corriente de producto inferior;

h) condensar por lo menos una parte de la primera corriente superior;

i) hacer pasar por lo menos una parte de la primera corriente superior a una columna de destilación y separar la por lo menos una parte de la primera corriente superior a una segunda corriente superior y una segunda corriente de producto inferior, la segunda corriente superior comprendiendo propileno sin reaccionar, etileno sin reaccionar e hidrógeno, si lo hay;

j) extraer la segunda corriente superior y la segunda corriente de producto inferior de la columna de destilación; y

k) condensar por lo menos una parte de la segunda corriente superior, produciendo de este modo una segunda corriente superior condensada y, opcionalmente, una segunda corriente superior en fase vapor; en donde el proceso comprende además los pasos de

5 l) dividir la segunda corriente superior condensada en una corriente de reflujo de destilación, una primera corriente de reciclado y una segunda corriente de reciclado, y devolver la corriente de reflujo de destilación a la parte superior de la columna de destilación, pasar la primera corriente de reciclado a la segunda etapa de reacción y pasar la segunda corriente de reciclado a una columna de separación; y

10 m) extraer de la columna de destilación una tercera corriente superior que comprende etileno sin reaccionar e hidrógeno, si lo hay, y una tercera corriente inferior de producto que comprende propileno sin reaccionar, y pasar la tercera corriente superior a la columna de destilación y pasar por lo menos una parte de la tercera corriente inferior a un recipiente de alimentación de propileno, a la etapa de prepolimerización, a la primera etapa de reacción, o a una combinación de las mismas.

15 En otro aspecto, la presente invención se refiere a una unidad de polimerización para producir un copolímero de propileno que comprende un recipiente de alimentación de propileno y una etapa de prepolimerización, una primera etapa de reacción y una segunda etapa de reacción conectadas en serie, y un sistema de recuperación, el sistema de recuperación comprendiendo;

- 20 i) una unidad de separación conectada a la segunda etapa de reacción;
- 25 ii) un primer condensador conectado a (la parte superior de) la unidad de separación;
- iii) una columna de destilación conectada a (la parte inferior de) el primer condensador;
- iv) un segundo condensador conectado a (la parte superior de) la columna de destilación; y
- 30 v) una columna de separación; en donde el sistema de recuperación comprende además
- 35 vi) una línea de reflujo de destilación que conecta (la parte inferior del) segundo condensador con (la parte superior de) la columna de destilación;
- vii) una primera línea de reciclado que conecta (la parte inferior de) el segundo condensador con la segunda etapa de reacción;
- 40 viii) una segunda línea de reciclado que conecta (la parte inferior de) el segundo condensador con la columna de separación;
- ix) una tercera línea de reciclado que conecta (la parte superior de) la columna de separación con la columna de destilación; y
- 45 x) una cuarta línea de reciclado que conecta (la parte inferior de) la columna de separación con el recipiente de alimentación de propileno, la etapa de prepolimerización y/o con la primera etapa de reacción.

Figuras

50 Figura 1: Representación esquemática de una unidad de polimerización de acuerdo con la presente invención.

Figura 2: Representación esquemática de una realización preferida de una unidad de polimerización de acuerdo con la presente invención.

55 Definiciones

Una 'unidad de polimerización' de acuerdo con la presente invención es una unidad en la que puede producirse por polimerización un polímero de olefina, en este caso un copolímero de propileno. La unidad comprende por lo menos una etapa de prepolimerización, una primera etapa de reacción y una segunda etapa de reacción.

60 Los términos 'etapa de prepolimerización' y 'etapa de reacción' se refieren a uno o más reactores de polimerización del mismo tipo conectados en serie, incluidos los medios de funcionamiento e interconexión del reactor o reactores de polimerización respectivos, como recipientes de alimentación, líneas de entrada y salida y similares.

65 Preferiblemente, la primera etapa de reacción comprende por lo menos un reactor de lechada y la segunda

etapa de reacción comprende por lo menos un reactor de fase gaseosa. La etapa de prepolimerización comprende preferiblemente un reactor de lechada.

5 Un 'reactor de lechada' designa cualquier reactor que funcione a granel o lechada y en el que el polímero se forme en forma de partículas. Una 'lechada' es una mezcla heterogénea de partículas sólidas dispersas en una fase líquida. Las partículas sólidas son habitualmente partículas sólidas de polímero de olefina, en este caso partículas de polipropileno, obtenidas mediante un proceso de polimerización. La fase fluida habitualmente comprende monómero de olefina líquida, en este caso propileno, y opcionalmente comonómero sin reaccionar, en este caso etileno.

10 Preferiblemente, el reactor de lechada es un 'reactor de bucle', que se refiere a una tubería cerrada, típicamente llena por completo de lechada, en la que la lechada se hace circular a gran velocidad a lo largo de la tubería usando una bomba de circulación. Los reactores de bucle son bien conocidos en la técnica y se dan ejemplos, por ejemplo, en la US-A-4582816, la US-A-3405109, la US-A-3324093, la EP-A-479186 y la US-A-5391654. Un reactor de bucle habitualmente comprende segmentos verticales y segmentos horizontales, ambos interconectados mediante curvas o codos, respectivamente. Dependiendo de si un segmento horizontal está interconectado mediante una curva o codo a un extremo superior o a un extremo inferior de un segmento vertical, el segmento horizontal representa un segmento horizontal o inferior o superior.

20 Un 'reactor de fase gaseosa' designa cualquier reactor de lecho fluidizado o mezclado mecánicamente en el que la polimerización se lleva a cabo usando monómeros de olefina gaseosos, en este caso propileno, en los que crecen las partículas poliméricas.

25 Por 'sistema de recuperación' se entiende el conjunto de todos los medios técnicos adecuados para recuperar monómero sin reaccionar, en este caso el propileno, del proceso de polimerización, como las unidades de separación gas/sólido, las columnas de destilación, las columnas de separación, los condensadores de ventilación o las unidades de membrana.

30 El término 'eficacia de recuperación' se refiere a la relación entre la cantidad de monómero de propileno sin reaccionar, que se reintroduce realmente en el proceso de polimerización y se consume finalmente en la polimerización, y la cantidad total de monómero de propileno sin reaccionar. Por lo tanto, cuanto mayor sea la cantidad de monómero de propileno sin reaccionar que se recicla en el proceso de polimerización en relación con la cantidad total de monómero de propileno sin reaccionar, mejor será la eficiencia de la recuperación.

35 Descripción detallada

Proceso

40 En un aspecto, la presente invención se refiere a un proceso para producir un copolímero de propileno en por lo menos tres etapas de reacción conectadas en serie con una eficiencia de recuperación mejorada.

Fase de prepolimerización

45 En un primer paso del proceso inventivo (paso a)), se prepolimeriza un catalizador de polimerización introduciendo propileno, opcionalmente etileno, opcionalmente hidrógeno, el catalizador de polimerización y opcionalmente un cocatalizador en una etapa de prepolimerización.

50 El catalizador de polimerización introducido en la etapa de prepolimerización puede ser cualquier catalizador que sea capaz de producir el polímero de propileno deseado. Los catalizadores adecuados son, entre otros, los catalizadores Ziegler-Natta basados en un metal de transición, como los catalizadores de titanio, circonio y/o vanadio. Los catalizadores Ziegler-Natta son especialmente útiles, ya que pueden producir polímeros de propileno dentro de una amplia variedad de pesos moleculares con una elevada productividad.

55 Los catalizadores Ziegler-Natta adecuados contienen preferiblemente un compuesto de magnesio, un compuesto de aluminio y un compuesto de titanio sostenidos sobre un soporte particulado.

El soporte de partículas puede ser un soporte de óxido inorgánico, como sílice, alúmina, titania, sílice-alúmina y sílice-titania. Preferiblemente, el soporte es de sílice.

60 El tamaño medio de las partículas del soporte de sílice puede ser típicamente de 2 a 100 μm . Sin embargo, se ha comprobado que pueden obtenerse ventajas especiales si el soporte tiene un tamaño mediano de partícula de 6 a 90 μm , preferiblemente de 6 a 70 μm .

65 El compuesto de magnesio es un producto de reacción de un dialquilo de magnesio y un alcohol. El alcohol es un monoalcohol alifático lineal o ramificado. Preferiblemente, el alcohol tiene de 6 a 16 átomos de carbono. Se prefieren especialmente los alcoholes ramificados, y el 2-etil-1-hexanol es un ejemplo de los alcoholes preferidos. El

dialquilo de magnesio puede ser cualquier compuesto de magnesio unido a dos grupos alquilo, que pueden ser iguales o diferentes. El butil-octil magnesio es un ejemplo de los dialquilos de magnesio preferidos.

5 El compuesto de aluminio es un alquilo de aluminio que contiene cloro. Los compuestos especialmente preferidos son los dicloruros de alquilaluminio y los sesquicloruros de alquilaluminio.

El compuesto de titanio es un compuesto de titanio que contiene halógeno, preferiblemente un compuesto de titanio que contiene cloro. El compuesto de titanio especialmente preferido es el tetracloruro de titanio.

10 El catalizador puede prepararse poniendo en contacto secuencialmente el portador con los compuestos mencionados anteriormente, como se describe en la EP-A-688794 o la WO-A-99/51646. Alternativamente, puede prepararse preparando primero una solución a partir de los componentes y, a continuación, poniendo en contacto la solución con un portador, como se describe en la WO-A-01/55230.

15 Otro grupo de catalizadores Ziegler-Natta adecuados contiene un compuesto de titanio junto con un compuesto de haluro de magnesio que actúa como soporte. Por tanto, el catalizador contiene un compuesto de titanio sobre un dihaluro de magnesio, como el dicloruro de magnesio. Tales catalizadores se describen, por ejemplo, en la WO-A-2005/118655 y la EP-A-810235.

20 Otro tipo más de catalizadores Ziegler-Natta son los catalizadores preparados mediante un método en el que se forma una emulsión, en donde los componentes activos forman una fase dispersa, es decir, discontinua, en la emulsión de por lo menos dos fases líquidas. La fase dispersa, en forma de gotitas, se solidifica a partir de la emulsión, en donde se forma el catalizador en forma de partículas sólidas. Los principios de preparación de estos tipos de catalizadores se proporcionan en la WO-A-2003/106510 de Borealis.

25 El catalizador Ziegler-Natta se usa junto con un cocatalizador. Los cocatalizadores adecuados son compuestos de alquilo metálicos y, especialmente, compuestos de alquilo de aluminio. Estos compuestos incluyen haluros de alquilaluminio, como dicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, cloruro de dimetilaluminio y similares. También incluyen compuestos de trialquilaluminio, como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio y tri-n-octilaluminio. Además, incluyen oxi-compuestos de alquilaluminio, como metilaluminiooxano (MAO), hexaisobutilaluminiooxano (HIBAO) y tetraisobutilaluminiooxano (TIBAO). También pueden usarse otros compuestos de aluminio-alquilo, como el isoprenilaluminio. Los cocatalizadores especialmente preferidos son los trialquilaluminios, de los cuales se usan especialmente el trietilaluminio, el trimetilaluminio y el triisobutilaluminio.

35 Si es necesario, el cocatalizador también puede incluir un donante de electrones externo. En la WO-A-95/32994, US-A-4107414, US-A-4186107, US-A-4226963, US-A-4347160, US-A-4382019, US-A-4435550, US-A-4465782, US 4472524, US-A-4473660, US-A-4522930, US-A-4530912, US-A-4532313, US-A-4560671 y US-A-4657882 se divulgan compuestos donantes de electrones adecuados. En la técnica también se conocen donantes de electrones consistentes en compuestos organosilanos, que contienen enlaces Si-OCOR, Si-OR, y/o Si-NR₂, que tienen silicio como átomo central, y R es un alquilo, alquenoilo, arilo, arilalquilo o cicloalquilo con 1-20 átomos de carbono. Tales compuestos se describen en la US-A-4472524, US-A-4522930, US-A-4560671, US-A-4581342, US-A-4657882, EP-A-45976, EP-A-45977 y EP-A-1538167.

40 La cantidad en la que se usa el cocatalizador depende del catalizador y del cocatalizador específicos. Típicamente, el trietilaluminio se usa en una cantidad tal que la relación molar entre el aluminio y el metal de transición, como Al/Ti, es de 1 a 1000, preferiblemente de 3 a 100 y, en particular, de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 mol/mol.

45 También pueden usarse catalizadores de metaloceno. Los catalizadores de metaloceno comprenden un compuesto de metal de transición que contiene un ligando de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo. Preferiblemente, el catalizador contiene dos ligandos de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, que pueden estar unidos por un grupo que contenga preferiblemente átomos de silicio y/o carbono. Además, los ligandos pueden tener sustituyentes, como grupos alquilo, grupos arilo, grupos arilalquilo, grupos alquilarilo, grupos sililo, grupos siloxi, grupos alcoxi u otros grupos de heteroátomos o similares. Los catalizadores de metaloceno adecuados son conocidos en la técnica y se divulgan, entre otros, en la WO-A-95/12622, WO-A-96/32423, WO-A-97/28170, WO-A-98/32776, WO-A-99/61489, WO-A-03/010208, WO-A-03/051934, WO-A-03/051514, WO-A-2004/085499, EP-A-1752462 y EP-A-1739103.

50 El catalizador de metaloceno se usa junto con un cocatalizador. Los cocatalizadores adecuados son compuestos de alquilo metálico y, especialmente, compuestos de alquilo de aluminio conocidos en la técnica. Los cocatalizadores especialmente adecuados usados con los catalizadores de metaloceno son los oxi-compuestos de alquilaluminio, como el metilalumoxano (MAO), el tetraisobutilalumoxano (TIBAO) o el hexaisobutilalumoxano (HIBAO).

65 El propósito de la prepolimerización es polimerizar una pequeña cantidad de (co)polímero de propileno sobre

5 el catalizador a baja temperatura y/o baja concentración de monómero de propileno para producir un catalizador de polimerización prepolimerizado. Mediante la prepolimerización, es posible mejorar el rendimiento del catalizador en la lechada y/o modificar las propiedades del polímero de propileno final. El paso de prepolimerización se realiza preferiblemente en un reactor de lechada. Más preferiblemente, la prepolimerización se lleva a cabo en un reactor de bucle.

10 A continuación, la prepolimerización se lleva a cabo preferiblemente en monómero líquido, donde la concentración de monómero es de por lo menos el 50% en peso, típicamente de por lo menos el 60% en peso. Por tanto, la concentración de monómero en el reactor de bucle puede variar del 50 al 90% en peso, preferiblemente del 60 al 90% en peso, y más preferiblemente del 70 al 90% en peso.

Además, la prepolimerización se realiza preferiblemente de manera continua.

15 La temperatura en el paso de prepolimerización es típicamente de 0 a 90° C, preferiblemente de 0 a 40° C y más preferiblemente de 0 a 30° C.

La presión no es crítica y típicamente es de 1 a 150 bar, preferiblemente de 10 a 100 bar.

20 Típicamente, en el paso de prepolimerización se polimerizan sobre el componente de catalizador sólido de aproximadamente 0,1 a 1000 gramos de monómero de propileno por un gramo de componente de catalizador sólido. Como saben los expertos en la técnica, las partículas de catalizador recuperadas de un reactor de prepolimerización continuo no contienen todas la misma cantidad de prepolímero. En cambio, cada partícula tiene su propia cantidad característica, que depende del tiempo de residencia de esa partícula en el reactor de prepolimerización. Como algunas partículas permanecen en el reactor durante un tiempo relativamente largo y otras durante un tiempo relativamente corto, también la cantidad de prepolímero en las diferentes partículas es diferente y algunas partículas individuales pueden contener una cantidad de prepolímero, que está fuera de los límites anteriores. Sin embargo, la cantidad media de prepolímero en el catalizador típicamente está dentro de los límites especificados anteriormente.

25 El peso molecular del prepolímero puede controlarse mediante hidrógeno, como se conoce en la técnica. Además, puede usarse un aditivo antiestático para evitar que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor, como se divulga en la WO-A-96/19503 y la WO-A-96/32420.

30 Los componentes del catalizador de polimerización se introducen todos preferiblemente todos en el paso de prepolimerización. Sin embargo, cuando el componente catalizador sólido y el cocatalizador pueden alimentarse por separado, es posible que sólo una parte del cocatalizador se introduzca en la etapa de prepolimerización y la parte restante se suministre a las etapas de polimerización posteriores. Además en tales casos, es necesario introducir tanto cocatalizador en la etapa de prepolimerización que se obtenga en la misma una reacción de polimerización suficiente.

35 En el paso posterior b), el catalizador de polimerización prepolimerizado se extrae de la etapa de prepolimerización y pasa a una primera etapa de reacción conectada en serie.

Primera etapa de reacción

40 En el paso c) del proceso inventivo, el propileno se polimeriza introduciendo propileno, etileno y, opcionalmente, hidrógeno en la primera etapa de reacción.

Puede introducirse hidrógeno en la primera etapa de reacción para controlar el peso molecular del primer copolímero de propileno.

45 Como el monómero de propileno y el comonómero de etileno habitualmente no se consumen completamente durante la polimerización, en la primera etapa de reacción se produce una primera mezcla de reacción que comprende el primer copolímero de propileno, el propileno sin reaccionar, el etileno y el hidrógeno sin reaccionar, si los hay.

50 Preferiblemente, la primera etapa de reacción comprende por lo menos un reactor de lechada, más preferiblemente por lo menos un reactor de bucle. Por consiguiente, la primera etapa de reacción puede comprender dos o más reactores de lechada, preferiblemente reactores de bucle, conectados en serie.

55 Además, en el caso de que la primera etapa de reacción comprenda por lo menos un reactor de lechada o, preferiblemente, por lo menos un reactor de bucle, la polimerización del propileno se realiza habitualmente como un proceso en forma de partículas en monómero líquido. En un proceso de este tipo, el catalizador de polimerización pasa al por lo menos a un reactor de lechada, preferiblemente al por lo menos a un reactor de bucle, en forma de partículas a través de una etapa de prepolimerización como se ha descrito anteriormente. A continuación, el polímero de propileno crece sobre las partículas de catalizador, formando de este modo una lechada que comprende partículas sólidas de polímero de propileno en monómero líquido.

60

65

La concentración de monómero en la fase líquida es de por lo menos el 50% en peso, típicamente de por lo menos el 60% en peso. Por lo tanto, la concentración de monómero en el reactor de bucle puede variar del 50 al 90% en peso, preferiblemente del 60 al 90% en peso, y más preferiblemente del 70 al 90% en peso.

5 La temperatura en el por lo menos un reactor de lechada, preferiblemente en el por lo menos un reactor de bucle, es típicamente de 60 a 100° C, preferiblemente de 70 a 90° C. Debe evitarse una temperatura excesivamente alta para impedir la disolución parcial del polipropileno en el diluyente y el ensuciamiento del reactor. La presión es de 1 a 150 bares, preferiblemente de 40 a 80 bares.

10 El hidrógeno se introduce preferiblemente en el por lo menos un reactor de lechada, preferiblemente en el por lo menos un reactor de bucle, para controlar la tasa de flujo de fusión (MFR) del polímero de propileno. La cantidad de hidrógeno necesaria para alcanzar una MFR deseada depende del catalizador usado y de las condiciones de polimerización.

15 El tiempo de residencia medio en el por lo menos un reactor de lechada, preferiblemente en el por lo menos un reactor de bucle, es típicamente de 20 a 120 minutos, preferiblemente de 30 a 80 minutos. Como es bien conocido en la técnica, el tiempo de residencia medio τ puede calcularse a partir de:

$$20 \quad \tau = \frac{V_R}{Q_o} \quad (\text{ec. 1})$$

25 donde V_R es el volumen del espacio de reacción (es decir, el volumen del reactor) y Q_o es el caudal volumétrico de la corriente de producto (incluyendo el producto polimérico y la mezcla de reacción fluida).

La tasa de producción en el por lo menos un reactor de lechada, preferiblemente en el por lo menos un reactor de bucle, se controla adecuadamente con la velocidad de alimentación del catalizador.

30 En el paso posterior d), una primera corriente de producto que comprende la primera mezcla de reacción se extrae de la primera etapa de reacción y por lo menos una parte de ella pasa a una segunda etapa de reacción.

35 De este modo, la primera corriente de producto extraída puede pasarse directa o indirectamente a la segunda etapa de reacción. Cuando se pasa directamente, la primera corriente de producto se conduce a la segunda etapa de reacción sin ningún paso de purificación. Cuando se pasa indirectamente, la primera corriente de producto se somete a un paso de purificación antes de ser conducida a la segunda etapa de reacción. Este paso de purificación puede incluir conducir la primera corriente de producto hacia una unidad de separación gas/sólido, como un tanque flash, donde el primer copolímero de propileno sólido se recupera como producto del fondo y se pasa a la segunda etapa de reacción. El gas residual que comprende el propileno y el etileno sin reaccionar se libera total o parcialmente de hidrógeno y/o impurezas ligeras de hidrocarburos inertes usando una unidad de membrana o una columna de separación antes de ser conducido a la segunda etapa de reacción en forma gaseosa. Alternativamente, el gas de residual puede condensarse y, opcionalmente, el hidrógeno u otros componentes ligeros pueden eliminarse antes de alimentar el monómero de propileno sin reaccionar en la segunda zona de reacción como un líquido.

45 Segunda etapa de reacción

En el paso e) del proceso de la invención, la polimerización del propileno continúa en la segunda etapa de reacción en presencia del primer copolímero de propileno para producir una segunda mezcla de reacción.

50 Opcionalmente, puede introducirse monómero de propileno nuevo en la segunda zona de reacción. En este contexto, el monómero de propileno nuevo designa el monómero de propileno no reciclado y no se refiere al monómero de propileno sin reaccionar, que se ha transferido desde la primera etapa de reacción a través de la primera corriente de producto o que se recicla en la segunda etapa de reacción a través de la primera corriente de reciclado.

55 Sin embargo, se prefiere que no se introduzca monómero de propileno nuevo en la segunda etapa de reacción. Más bien, se prefiere que la cantidad de monómero de propileno sin reaccionar procedente de la primera etapa de reacción a través de la primera corriente de producto y/o reciclado en la segunda etapa de reacción a través de la primera corriente de reciclado sea suficiente para la polimerización de propileno en la segunda etapa de reacción.

60 Además, puede introducirse etileno nuevo en la segunda zona de reacción. Una vez más, etileno nuevo denota etileno no reciclado y no se refiere a etileno sin reaccionar, que se ha transferido desde la primera etapa de reacción a través de la primera corriente de producto o que se recicla en la segunda etapa de reacción a través de la primera corriente de reciclado.

65 Además, puede introducirse hidrógeno nuevo en la segunda etapa de reacción para controlar el peso molecular del segundo copolímero de propileno. De este modo, el hidrógeno nuevo se refiere al hidrógeno no reciclado

y no se refiere al hidrógeno que se ha transferido desde la primera etapa de reacción a través de la primera corriente de producto o que puede reciclarse en la segunda etapa de reacción a través de la primera corriente de reciclado.

5 Aunque la introducción de hidrógeno en la primera y la segunda etapas de reacción es opcional, respectivamente, se prefiere que el hidrógeno se introduzca en por lo menos una de dichas etapas de reacción.

10 La introducción de catalizador adicional en la segunda etapa de reacción no es necesaria, ya que las partículas del primer copolímero de propileno que contienen catalizador de polimerización activo disperso en el mismo, pasan de la primera etapa de reacción a la segunda etapa de reacción.

15 En la segunda etapa de reacción, se produce una segunda mezcla de reacción que comprende una mezcla de polímeros de propileno del primer copolímero de propileno y un segundo copolímero de propileno. La mezcla de polímeros de propileno puede comprender del 10 al 90% en peso del primer copolímero de propileno y del 90 al 10% en peso del segundo copolímero de propileno, preferiblemente del 30 al 70% en peso del primer copolímero de propileno y del 70 al 30% en peso del segundo copolímero de propileno, más preferiblemente del 35 al 65% en peso del primer copolímero de propileno y del 65 al 35% en peso del segundo copolímero de propileno, incluso más preferiblemente del 35 al 50% en peso del primer copolímero de propileno y del 65 al 50% en peso del segundo copolímero de propileno. Como el monómero de propileno y el comonómero de etileno habitualmente tampoco se consumen completamente durante la polimerización en la segunda etapa de reacción, la segunda mezcla de reacción comprende propileno sin reaccionar, etileno sin reaccionar e hidrógeno, si lo hay.

20 Preferiblemente, la segunda etapa de reacción comprende por lo menos un reactor de fase gaseosa. Por consiguiente, la segunda etapa de reacción puede comprender dos o más reactores en fase gaseosa conectados en serie.

25 El por lo menos un reactor de fase gaseosa puede ser convenientemente un reactor de lecho fluidizado. Tales reactores son bien conocidos en la técnica.

30 En un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado, las olefinas, en este caso el propileno y el etileno, se polimerizan en presencia de un catalizador de polimerización en una corriente de gas que se mueve hacia arriba. El reactor contiene típicamente un lecho fluidizado que comprende las partículas de polímero en crecimiento que contienen el catalizador activo, dicho lecho fluidizado tiene su base por encima de una rejilla de fluidización y un nivel superior dentro del reactor de fase gaseosa.

35 El lecho polimérico se fluidiza con la ayuda del gas de fluidización que comprende el monómero de olefina (en este caso propileno), comonómero o comonómeros opcionales, controladores de crecimiento de cadena o agentes de transferencia de cadena opcionales, como el hidrógeno, y gas inerte opcional. El gas de fluidización se introduce en una cámara de entrada en la parte inferior del reactor. Para asegurarse de que el flujo de gas se distribuye uniformemente sobre el área superficial de sección transversal de la cámara de entrada, el tubo de entrada puede estar equipado con un elemento divisor de flujo como se conoce en la técnica, por ejemplo, la US-A-4933149 y la EP-A-684871. Uno o más de los componentes mencionados anteriormente se añaden típicamente de manera continua al gas de fluidización para compensar las pérdidas provocadas, entre otras cosas, por la reacción o la extracción del producto.

40 Desde la cámara de entrada, el flujo de gas se pasa hacia arriba a través de una rejilla de fluidización hasta el lecho fluidizado. El propósito de la rejilla de fluidización es dividir el flujo de gas uniformemente a través del área de sección transversal del lecho. A veces, la rejilla de fluidización puede disponerse para establecer una corriente de gas que se desplace a lo largo de las paredes del reactor, como se describe en la WO-A-2005/087361. Otros tipos de rejillas de fluidización se divulgan, entre otros, en la US-A-4578879, la EP 600414 y la EP-A-721798. Una visión general se proporciona en Geldart y Bayens: The Design of Distributors for Gas-fluidized Beds, Powder Technology, Vol. 42, 1985.

45 El gas de fluidización pasa a través del lecho fluidizado. La velocidad superficial del gas de fluidización debe ser más alta que la velocidad mínima de fluidización de las partículas contenidas en el lecho fluidizado, ya que de lo contrario no se produciría la fluidización. Por otro lado, la velocidad del gas debe ser más baja que la velocidad de transporte, ya que de lo contrario todo el lecho sería arrastrado por el gas de fluidización. El vaciado del lecho es entonces típicamente menor de 0,8, preferiblemente menor de 0,75 y más preferiblemente menor de 0,7. Generalmente, el vaciado del lecho es de por lo menos 0,6. Una visión general se proporciona, entre otros, en Geldart: Gas Fluidization Technology, J.Wiley & Sons, 1986 en los capítulos 2.4 y 2.5 (páginas 17-18), así como en los capítulos 7.3 a 7.5 (páginas 169-186, especialmente la Figura 7.21 en la página 183).

50 Cuando el gas de fluidización entra en contacto con el lecho que contiene el catalizador activo, los componentes reactivos del gas, como los monómeros y los agentes de transferencia de cadena, reaccionan en presencia del catalizador para producir el producto polimérico. Al mismo tiempo, el gas es calentado por el calor de reacción.

65

5 El gas de fluidización sin reaccionar se extrae de la parte superior del reactor y se enfría en un intercambiador de calor para eliminar el calor de reacción. El gas se enfría a una temperatura menor que la del lecho para evitar que el lecho se caliente a causa de la reacción. Es posible enfriar el gas a una temperatura en la que una parte de él se condense. Cuando las gotitas de líquido entran en la zona de reacción, se vaporizan. El calor de vaporización contribuye entonces a eliminar el calor de reacción. Este tipo de funcionamiento se denomina modo condensado y variaciones del mismo se divulgan, entre otros, en la WO-A-2007/025640, la US-A-4543399, la EP-A-699213 y la WO-A-94/25495. También es posible añadir agentes condensadores a la corriente de gas de reciclado, como se divulga en la EP-A-696293. Los agentes condensadores son componentes no polimerizables como n-pentano, isopentano, n-butano o isobutano, que se condensan por lo menos parcialmente en el refrigerador.

15 Luego el gas se comprime y se recicla en la cámara de entrada del reactor. Antes de la entrada en el reactor, pueden introducirse reactivos nuevos en la corriente de gas de fluidización para compensar las pérdidas provocadas por la reacción y la extracción del producto. Generalmente se conoce el análisis de la composición del gas de fluidización y la introducción de los componentes del gas para mantener la composición constante. La composición real viene determinada por las propiedades deseadas del producto y el catalizador usado en la polimerización.

20 La parte superior del reactor de fase gaseosa puede incluir una zona denominada de desacoplamiento. En dicha zona, se aumenta el diámetro del reactor para reducir la velocidad del gas y permitir que las partículas que son transportadas desde el lecho con el gas de fluidización se asienten de nuevo en el lecho.

25 El nivel del lecho, es decir, el nivel superior, puede observarse mediante diferentes técnicas conocidas en la técnica. Por ejemplo, la diferencia de presión entre la parte inferior del reactor y una altura específica del lecho puede registrarse en toda la longitud del reactor y el nivel del lecho puede calcularse basándose en los valores de la diferencia de presión. Este cálculo da como resultado un nivel promediado en el tiempo. También es posible usar sensores ultrasónicos o radiactivos. Con estos métodos pueden obtenerse niveles instantáneos que, por supuesto, pueden promediarse a lo largo del tiempo para obtener un nivel del lecho promediado en el tiempo.

30 También pueden introducirse agentes antiestáticos en el reactor de fase gaseosa si es necesario. Los agentes antiestáticos adecuados y los métodos para usarlos se divulgan, entre otros, en la US-A-5026795, la US-A-4803251, la US-A-4532311, la US-A-4855370 y la EP-A-560035. Habitualmente son compuestos polares e incluyen, entre otros, agua, cetonas, aldehídos y alcoholes.

35 El reactor también puede incluir un agitador mecánico para facilitar adicionalmente el mezclado dentro del lecho fluidizado. En la EP-A-707513 se proporciona un ejemplo de diseño de agitador adecuado.

Un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado funciona a una temperatura comprendida en el intervalo de 65 a 100° C, preferiblemente de 65 a 85° C. La presión es de 10 a 100 bar, preferiblemente de 15 a 30 bar.

40 Recuperación

45 En el paso f) del proceso de la invención, una segunda corriente de producto que comprende la segunda mezcla de reacción se extrae de la segunda etapa de reacción y por lo menos una parte de ella se pasa a una unidad de separación.

50 La segunda corriente de producto puede extraerse de la segunda zona de reacción de manera continua o intermitente. También pueden usarse combinaciones de estos métodos. La extracción continua se divulga, entre otros, en la WO-A-00/29452. La extracción intermitente se divulga, entre otros, en la US-A-4621952, la EP-A-188125, la EP-A-250169 y la EP-A-579426.

55 En la unidad de separación, la segunda corriente de producto que comprende la segunda mezcla de reacción se separa en una primera corriente superior y una primera corriente inferior de producto. La primera corriente superior comprende propileno sin reaccionar, etileno sin reaccionar, oligómeros, así como hidrógeno y cocatalizador, si los hay, respectivamente. La primera corriente de producto inferior comprende partículas sólidas de la mezcla de polímeros de propileno, es decir, partículas sólidas del primer copolímero de propileno y del segundo copolímero de propileno.

60 Preferiblemente, la separación se lleva a cabo reduciendo la presión de la segunda corriente de producto. Por consiguiente, la unidad de separación es preferiblemente un depósito en el que el polvo de polímero se extrae de la parte inferior y los gases de la superior.

En el paso g) del proceso de la invención, la mezcla deseada de polímero de propileno se recupera de la primera corriente de producto inferior del paso de separación anterior.

65 La recuperación de la mezcla de polímeros de propileno puede comprender pasos de purga, pasos de separación, pasos de extracción y similares. También son posibles combinaciones de diferentes pasos. Por ejemplo,

la mezcla de polímeros de propileno puede ponerse en contacto con vapor a una temperatura de 90 a 110° C durante un período de 10 minutos a 3 horas. Posteriormente, el polvo puede purgarse con gas inerte, como nitrógeno, durante un período de 1 a 60 minutos a una temperatura de 20 a 80° C. Alternativamente, la mezcla de polímeros de propileno puede purgarse con un gas inerte, como nitrógeno, durante un período de 20 minutos a 5 horas a una temperatura de 50 a 90° C.

Los pasos de purgado se realizan preferiblemente de manera continua en un lecho móvil sedimentado. El polímero se mueve hacia abajo como un flujo tapón y el gas de purga, que se introduce en el fondo del lecho, fluye hacia arriba.

En la WO-A-02/088194, la EP-A-683176, la EP-A-372239, la EP-A-47077 y la GB-A-1272778 se divulgan procesos adecuados para eliminar los hidrocarburos del polímero.

Después de la recuperación de la mezcla de polímero de propileno, se mezcla preferiblemente con aditivos como es bien conocido en la técnica. Tales aditivos incluyen antioxidantes, estabilizadores de proceso, neutralizadores, agentes lubricantes, agentes nucleantes, pigmentos y demás. A continuación, puede extrairse para formar sedimentos, como se conoce en la técnica. Para la extrusión se usa preferiblemente una extrusora de doble husillo corrotativo. Estas extrusoras son fabricadas, por ejemplo, por Coperion (Werner & Pfleiderer) y Japan Steel Works.

En el paso h) del proceso de la invención, por lo menos una parte de la primera corriente superior gaseosa procedente de la unidad de separación se condensa antes de pasar a una columna de destilación. En otras palabras, se prefiere introducir por lo menos una parte de la primera corriente superior en la columna de destilación en forma líquida. La condensación puede llevarse a cabo mediante métodos conocidos en la técnica, por ejemplo por refrigeración y/o compresión.

Después de condensar por lo menos una parte de la primera corriente superior, por lo menos una parte de ella se pasa a una columna de destilación en el paso i) posterior. En el mismo, por lo menos una parte de la primera corriente superior condensada se separa en una segunda corriente superior y una segunda corriente de producto inferior. La segunda corriente superior comprende propileno sin reaccionar, que se recuperará, y etileno sin reaccionar, así como hidrógeno, si lo hay. La segunda corriente de producto inferior comprende oligómeros y cocatalizador, que pueden denominarse 'pesados'. Como los 'pesados' se extraen de la primera corriente superior, la columna de destilación también puede denominarse 'columna de pesados'. Alternativamente, también puede denominarse 'columna de destilación de propileno'.

Típicamente, la columna de destilación tiene de 6 a 15 bandejas, por ejemplo 10 bandejas. La presión de funcionamiento es típicamente de 17 a 21 bar(g) y entonces la temperatura en la parte superior es típicamente de 48 a 50° C (dependiendo en cierta medida de la presión) y la temperatura en la parte inferior es de 50 a 55° C. Como es bien sabido en la técnica, es posible analizar la composición de la corriente alimentada a la columna de destilación (en este caso la primera corriente superior condensada), de la segunda corriente superior y de la segunda corriente inferior de producto y controlar la columna de destilación en consecuencia. De este modo, la velocidad de refrigeración a la que se somete la segunda corriente superior y la velocidad de calentamiento proporcionada a través del recalentador pueden ajustarse para alcanzar la composición deseada de la segunda corriente superior.

En la columna de destilación, los componentes pesados se separan del monómero de propileno sin reaccionar. Por consiguiente, el propileno sin reaccionar junto con otros componentes ligeros, como el etileno sin reaccionar y el hidrógeno, si los hay, se extrae como la segunda corriente superior de la parte superior de la columna de destilación, mientras que las impurezas pesadas, como los oligómeros, el cocatalizador y el propano, junto con parte del propileno acompañante, se extraen como la segunda corriente inferior de producto de la parte inferior de la columna de destilación en el paso j) del proceso de la invención.

En el paso k) del proceso, la segunda corriente superior se condensa, por lo menos parcialmente, después de extraerla de la columna de destilación, produciendo de este modo una segunda corriente superior condensada y, opcionalmente, una segunda corriente superior en fase vapor.

Típicamente, la condensación de la segunda corriente superior extraída se lleva a cabo pasándola en fase vapor a un intercambiador de calor y enfriándola para que se condense por lo menos una parte de la segunda corriente superior. Luego, la segunda corriente superior por lo menos parcialmente condensada se pasa adecuadamente a un recipiente. De dicho recipiente se extrae una corriente líquida, es decir, la segunda corriente superior condensada, y, opcionalmente, una segunda corriente superior en fase vapor. La segunda corriente superior en fase vapor puede enviarse a una refinería o a combustión.

En el paso l) del proceso de la invención, la corriente líquida, es decir, la segunda corriente superior condensada, se divide en tres corrientes separadas. Una de dichas corrientes divididas, la corriente de reflujo de destilación, se devuelve a la columna de destilación, preferiblemente a la parte superior de la columna de destilación,

como corriente de reflujo. Otra corriente dividida, la primera corriente de reciclado, pasa a la segunda etapa de reacción y otra corriente dividida más, la segunda corriente de reciclado, se pasa a una columna de separación para la eliminación de impurezas ligeras.

5 Se ha descubierto que la cantidad de monómero de propileno sin reaccionar reciclado en la segunda etapa de reacción a través de la primera corriente de reciclado, junto con la cantidad de monómero de propileno sin reaccionar transferido desde la primera etapa de reacción, puede ser suficiente para continuar la polimerización en la segunda etapa de reacción, es decir, para producir el segundo copolímero de propileno. Como resultado, no es necesario introducir propileno nuevo en la segunda etapa de reacción, de tal manera que no se requiere ningún recipiente de alimentación de propileno adicional para la segunda etapa de reacción. En consecuencia, se reducen los costes operativos del proceso.

10 Por consiguiente, en el proceso de la invención se prefiere que el propileno se alimente a la etapa de prepolimerización y/o a la primera etapa de reacción desde un único recipiente de alimentación de propileno. En caso de que sea necesario introducir propileno adicional en la segunda etapa de reacción, también puede alimentarse desde dicho recipiente de alimentación de propileno único.

15 La segunda corriente de reciclado pasa a una columna de separación. La columna de separación es una columna de destilación con aproximadamente de 6 a 12, por ejemplo 8, bandejas. La columna de separación se hace funcionar de modo que una corriente superior de la misma, la tercera corriente superior, comprenda la mayor parte del etileno y del hidrógeno sin reaccionar, si los hay, suministrados con la segunda corriente de reciclado, mientras que una corriente de producto inferior, la tercera corriente de producto inferior, comprenda propileno sin reaccionar con un contenido reducido de etileno e hidrógeno.

20 En el último paso m) del proceso de la invención, la tercera corriente superior se extrae de la columna de separación y pasa a la columna de destilación. De forma adecuada, la tercera corriente superior se devuelve a la columna de destilación en o cerca de la misma bandeja en la que la primera corriente superior se introduce en la columna. El caudal másico de la tercera corriente superior se controla adecuadamente para obtener el contenido deseado de propileno sin reaccionar en la tercera corriente inferior de producto.

25 Además, la tercera corriente de producto inferior también se extrae de la columna de separación y por lo menos una parte de ella se pasa convenientemente a un recipiente de alimentación de propileno del que se extraen las corrientes de alimentación de propileno a la etapa de prepolimerización y a la primera etapa de reacción (y opcionalmente a la segunda etapa de reacción). Adicional o alternativamente, por lo menos una parte de la tercera corriente inferior puede pasarse directamente a la etapa de prepolimerización y/o a la primera etapa de reacción como alimentación, respectivamente.

30 Preferiblemente, en el proceso de la invención, la relación entre la primera corriente de reciclado y la corriente de reflujo de destilación (masa/masa) es de 1:5 a 2:1. De igual manera, la relación entre la primera corriente de reciclado y la segunda corriente de reciclado (masa/masa) es preferiblemente de 1:5 a 3:2.

35 El proceso de la invención puede comprender preferiblemente un paso adicional h'), que se realiza después del paso h) y antes del paso i). En el paso h'), la primera corriente superior no se pasa directamente a la columna de destilación (la 'columna de destilación de propileno'), sino que se pasa a una columna de destilación de etileno, donde se separa en una corriente superior de columna de etileno y una corriente de producto inferior de columna de etileno. La corriente superior de la columna de etileno comprende principalmente componentes ligeros, como etileno e hidrógeno sin reaccionar, si los hay. Por consiguiente, la corriente de producto inferior de la columna de etileno comprende propileno sin reaccionar, una cantidad reducida de etileno e hidrógeno sin reaccionar, si los hay, así como oligómeros y cocatalizador.

40 En esta realización, la corriente del producto inferior de la columna de etileno se pasa a la columna de destilación como parte de la primera corriente superior, donde la corriente del producto inferior de la columna de etileno se separa en una segunda corriente superior y una segunda corriente del producto inferior en el paso posterior i).

45 La segunda etapa de reacción puede comprender dos reactores de fase gaseosa conectados en serie. En esta realización, la primera corriente de producto se retira de la primera etapa de reacción y se pasa al primer reactor de fase gaseosa, donde continúa la polimerización como se ha descrito anteriormente. La corriente de producto que comprende la mezcla de reacción del primer reactor de fase gaseosa puede pasarse directa o indirectamente al segundo reactor de fase gaseosa. Cuando se pasa directamente, dicha corriente de producto se conduce al segundo reactor de fase gaseosa sin ningún paso de purificación. Cuando se pasa indirectamente, dicha corriente de producto se somete a un paso de purificación antes de ser conducida al segundo reactor de fase gaseosa. Este paso de purificación puede incluir conducir dicha corriente de producto a una unidad de separación gas/sólido, como un tanque flash, donde la mezcla sólida de polímeros de propileno se recupera como producto inferior y se pasa al segundo reactor de fase gaseosa. El gas residual que comprende el propileno sin reaccionar y el etileno sin reaccionar puede liberarse total o parcialmente de hidrógeno y/o impurezas ligeras de hidrocarburos inertes usando una unidad de

membrana o una columna de separación antes de reciclarse al primer reactor de fase gaseosa o al segundo reactor de fase gaseosa. Particularmente, la corriente de producto del primer reactor de fase gaseosa puede extraerse y pasarse al segundo reactor de fase gaseosa, como se divulga en la EP 2 330 135 A1. La polimerización continúa en el segundo reactor de fase gaseosa como se ha descrito anteriormente y la mezcla de reacción obtenida en el segundo reactor de fase gaseosa puede someterse entonces al mismo proceso de recuperación descrito anteriormente en detalle. La primera corriente de reciclado puede entonces pasarse al primer reactor de fase gaseosa o al segundo reactor de fase gaseosa o a ambos reactores de fase gaseosa.

Unidad de polimerización

En otro aspecto, la presente invención se refiere a la unidad de polimerización, particularmente adecuada para llevar a cabo el proceso de la invención.

En la Fig. 1, se muestra una unidad de polimerización de acuerdo con la presente invención para producir un copolímero de propileno. La unidad de polimerización de acuerdo con la presente invención comprende un recipiente de alimentación de propileno (100) y una etapa de prepolimerización (10), una primera etapa de reacción (20) y una segunda etapa de reacción (30) conectadas en serie, y un sistema de recuperación.

El sistema de recuperación comprende;

- i) una unidad de separación (40) conectada a la segunda etapa de reacción (30);
- ii) un primer condensador (50) conectado a la unidad de separación (40);
- iii) una columna de destilación (70) conectada al primer condensador (50);
- iv) un segundo condensador (80) conectado a la columna de destilación (70); y
- v) una columna de separación (90);
- vi) una línea de reflujo de destilación (81) que conecta el segundo condensador (80) con la columna de destilación (70);
- vii) una primera línea de reciclado (82) que conecta el segundo condensador (80) con la segunda etapa de reacción (30);
- viii) una segunda línea de reciclado (83) que conecta el segundo condensador (80) con la columna de separación (90);
- ix) una tercera línea de reciclado (91) que conecta la columna de destilación (90) con la columna de destilación (70); y
- x) una cuarta línea de reciclado (92) que conecta la columna de separación (90) con el recipiente de alimentación de propileno (100), la etapa de prepolimerización (10) y/o con la primera etapa de reacción (20).

Como la unidad de polimerización de la invención es particularmente adecuada para llevar a cabo el proceso de la invención, las consideraciones y limitaciones expuestas anteriormente para el proceso de la invención se aplican mutatis mutandis a la unidad de polimerización de la invención.

La primera etapa de reacción (20) comprende preferiblemente por lo menos un reactor de lechada, y preferiblemente por lo menos un reactor de bucle. Además, se prefiere que la segunda etapa de reacción (30) comprenda por lo menos un reactor de fase gaseosa.

Además, se prefiere que la etapa de prepolimerización (10) comprenda un reactor de lechada, además preferiblemente un reactor de bucle.

Además, se prefiere que la unidad de separación (40) del sistema de recuperación sea un depósito para la separación sólido/gas. La unidad de separación (40) está conectada a la segunda etapa de reacción (30). En una realización, en la que la segunda etapa de reacción (30) comprende un reactor de fase gaseosa, la unidad de separación (40) está conectada al reactor de fase gaseosa. En otra realización, la segunda etapa de reacción (30) comprende dos reactores de fase gaseosa conectados en serie. En este caso, la unidad de separación (40) puede conectarse luego al último reactor de fase gaseosa. Alternativamente, puede conectarse a ambos reactores de fase gaseosa.

Además, el sistema de recuperación comprende un primer condensador (50) conectado a la unidad de

separación (40). Preferiblemente, el primer condensador (50) está conectado a la parte superior de la unidad de separación (40). El primer condensador (50) puede comprender un recipiente de refrigeración, un intercambiador de calor, un compresor y/u medios convencionales adicionales para condensar.

5 La columna de destilación (70) del sistema de recuperación está conectada al primer condensador (50) y representa una 'columna de pesados' o una 'columna de destilación de propileno', tal como se ha definido anteriormente. Preferiblemente, la columna de destilación (70) está conectada a la parte inferior del primer condensador (50).

10 El segundo condensador (80) del sistema de recuperación está conectado a la columna de destilación (70) y también puede comprender un recipiente de refrigeración, un intercambiador de calor, un compresor y/u medios convencionales adicionales para condensar. Preferiblemente, el segundo condensador (80) está conectado a la parte superior de la columna de destilación (70).

15 El sistema de recuperación comprende además una columna de separación (90), una línea de reflujo de destilación (81) que conecta el segundo condensador (80) con la columna de destilación (70); una primera línea de reciclado (82) que conecta el segundo condensador (80) con la segunda etapa de reacción (30); y una segunda línea de reciclado (83) que conecta el segundo condensador (80) con la columna de separación (90).

20 Preferiblemente, el sistema de recuperación comprende además un medio de control para controlar el flujo másico a través de la línea de reflujo de destilación (81), la primera línea de reciclado (82) y/o la segunda línea de reciclado (83). Tales medios de control incluyen típicamente un caudalímetro, como un caudalímetro másico, para medir el caudal másico; un controlador, que recibe una señal del caudalímetro y compara la señal con un valor de punto de ajuste, y si hay una desviación, envía una señal a una válvula de control; y una válvula de control, que recibe una señal del controlador y se abre o se cierra sobre la base de la señal. Los controladores pueden recibir sus puntos de ajuste independientemente, pero también pueden recibir los puntos de ajuste de un controlador de nivel superior. A continuación, los puntos de ajuste pueden ajustarse, por ejemplo, a una relación específica entre sí. Como es bien sabido en la técnica, estos controladores de nivel superior pueden optimizar el proceso, por ejemplo, para lograr la pureza deseada de las corrientes.

30 La línea de reflujo de destilación (81) conecta el segundo condensador (80) con la columna de destilación (70). Preferiblemente, la línea de reflujo de destilación (81) conecta la parte inferior del segundo condensador (80) con la parte superior de la columna de destilación (70).

35 La primera línea de reciclado (82) conecta el segundo condensador (80) con la segunda etapa de reacción (30). En caso de que la segunda etapa de reacción (30) comprenda dos reactores de fase gaseosa conectados en serie, la primera línea de reciclado (82) conecta el segundo condensador (80) con el primer reactor de fase gaseosa, con el segundo reactor de fase gaseosa o con ambos reactores de fase gaseosa. Preferiblemente, la primera línea de reciclado (82) conecta la parte inferior del segundo condensador (80) con la segunda etapa de reacción (30).

40 En la unidad de polimerización de la invención, la primera línea de reciclado (82) cumple la funcionalidad de recipiente de alimentación de propileno para la segunda etapa de reacción. En otras palabras, la unidad de polimerización no requiere ningún recipiente de alimentación de propileno para la segunda etapa de reacción. Por lo tanto, los costes de instalación y los costes operativos de la unidad de polimerización se reducen considerablemente.

45 Preferiblemente, la primera línea de reciclado (82) comprende un bucle de control de flujo y un sistema de prevención del reflujo. De este modo, puede controlarse el flujo a través de la primer línea de reciclado (82) hacia la segunda etapa de reacción (30) y puede evitarse el reflujo desde la segunda etapa de reacción (30) hacia el sistema de recuperación.

50 La segunda línea de reciclado (83) conecta el segundo condensador (80) con la columna de separación (90). Preferiblemente, la segunda línea de reciclado (83) conecta la parte inferior del segundo condensador (80) con la columna de separación (90).

55 La unidad de polimerización comprende además una tercera línea de reciclado (91) que conecta (la parte superior de) la columna de separación (90) con la columna de destilación (70); y una cuarta línea de reciclado (92) que conecta (la parte inferior de) la columna de separación (92) con el recipiente de alimentación de propileno (100), la etapa de prepolimerización (10) y/o con la primera etapa de reacción (20). Preferiblemente, la tercera línea de reciclado (91) conecta la parte superior de la columna de separación (90) con la columna de destilación (70) y la cuarta línea de reciclado (92) conecta la parte inferior de la columna de separación (90) con el recipiente de alimentación de propileno (100), la etapa de prepolimerización (10) y/o con la primera etapa de reacción (20).

60 Preferiblemente, como se muestra en la figura 2, el sistema de recuperación comprende además una columna de destilación de etileno (60) interpuesta entre el primer condensador (50) y la columna de destilación (70). En esta realización, la columna de destilación de etileno (60) está conectada al primer condensador (50), preferiblemente a la

65

parte inferior del primer condensador (50), en lugar de a la columna de destilación. Por consiguiente, la columna de destilación (70) se conecta luego a la columna de destilación de etileno (60), preferiblemente a la parte inferior de la columna de destilación de etileno (60).

5 Beneficios de la invención

La presente invención es particularmente adecuada para la producción de copolímeros aleatorios de propileno-etileno con un alto contenido de etileno en un proceso de múltiples etapas. En los procesos convencionales de producción de tales copolímeros de propileno, la recuperación eficaz y rentable del monómero de propileno sin reaccionar suele verse obstaculizada por la presencia de concentraciones demasiado altas de comonómero de etileno sin reaccionar mezclado con el propileno. Específicamente, una corriente superior procedente de una 'columna de pesados' o 'columna de destilación de propileno' de un sistema de recuperación convencional que comprende propileno sin reaccionar, etileno sin reaccionar y, opcionalmente, hidrógeno, habitualmente se condensa y pasa en su totalidad a una columna de separación, donde los componentes ligeros, como el hidrógeno y el etileno, se eliminarán por lo menos parcialmente. El resto, es decir, la corriente de producto inferior que comprende el propileno sin reaccionar, se recicla entonces a un recipiente de alimentación de propileno o a una etapa de reacción. Sin embargo, en el caso de concentraciones altas de comonómero de etileno, se aplica una carga demasiado elevada a la columna de separación, lo que deja una concentración demasiado alta de etileno comonómero sin reaccionar en la corriente de producto inferior. Esto puede llevar a problemas operativos, como la necesidad de alimentar propileno nuevo en el reactor de prepolimerización, reduciendo la economía del proceso, o la necesidad de realizar pasos de proceso adicionales para eliminar el etileno aumentando los costes operativos.

En la presente invención, sin embargo, la alimentación a la columna de separación se reduce dividiendo la corriente superior de una 'columna de pesados' o 'columna de destilación de propileno' en tres corrientes separadas, en donde sólo una de las tres corrientes sigue pasando a la columna de separación. Por consiguiente, la separación del etileno del propileno sin reaccionar en la columna de separación es más eficaz y se reduce el contenido de etileno en la corriente de producto inferior. Cuando la corriente de producto inferior de la columna de separación, o por lo menos una parte de ella, se pasa a un depósito de alimentación de propileno y de ahí a una alimentación de prepolimerización, la alimentación de polimerización tiene un contenido reducido de etileno en comparación con una instalación de recuperación convencional. Por lo tanto, no hay necesidad de pasos de proceso adicionales para la eliminación del etileno, que pueden ser energéticamente intensos y, por lo tanto, antieconómicos, o la alimentación de una cantidad innecesariamente alta de propileno nuevo a los reactores. Además, como una de las tres corrientes se recicla a la última etapa de reacción y otra de las tres corrientes se recicla de nuevo a la columna de destilación, no es necesario enviar el propileno sin reaccionar para su eliminación. Por consiguiente, se mejora la eficacia de recuperación del monómero de propileno sin reaccionar sin afectar a la estabilidad del proceso. Además, se ha descubierto que debido al reciclado de una de las tres corrientes divididas en la última etapa de reacción, no es necesario introducir propileno nuevo para continuar la polimerización. Como resultado, no se requiere ningún recipiente de alimentación de propileno adicional para dicha etapa de reacción. En consecuencia, pueden incluso reducirse los costes operativos del proceso y los costes de instalación de una unidad de polimerización respectiva.

Lista de signos de referencia

10	etapa de prepolimerización
20	primera etapa de reacción
30	segunda etapa de reacción
40	unidad de separación
50	primer condensador
60	columna de destilación de etileno
70	columna de destilación
80	segundo condensador
81	línea de reflujo de destilación
82	primera línea de reciclado
83	segunda línea de reciclado
90	columna de separación
91	tercera línea de reciclado
92	cuarta línea de reciclado
100	recipiente de alimentación de propileno

[Ejemplos]

En todos los ejemplos y ejemplos comparativos, se copolimerizaron propileno y etileno. El catalizador, el cocatalizador y el donante externo de electrones se introdujeron primero en un reactor de prepolimerización, junto con propileno procedente de un recipiente de alimentación de propileno (etapa de prepolimerización). La lechada del reactor de prepolimerización se pasó a un reactor de bucle junto con propileno adicional procedente del recipiente de alimentación de propileno, donde se produjo un copolímero de propileno con etileno (primera etapa de reacción).

Además, se alimentaron etileno e hidrógeno en el reactor de bucle. La lechada del reactor de bucle (primera corriente de producto) se pasó a un reactor de fase gaseosa sin separar los componentes fluidos del polímero, y el propileno y el etileno se copolimerizaron adicionalmente en el reactor de fase gaseosa (segunda etapa de reacción). El reactor de fase gaseosa se alimentó con propileno adicional (es decir, propileno reciclado), etileno e hidrógeno.

La mezcla de polímero y gas (segunda corriente de producto) se extrajo del reactor de fase gaseosa y el polímero (primer producto inferior) se separó del gas. El gas (primera corriente superior) se pasó a un condensador y desde allí la corriente de gas condensado se pasó a la bandeja superior de una columna de destilación ('columna de propileno') con 11 bandejas, manejada de modo que la temperatura en la parte superior fuera de 48 a 50° C y en la parte inferior de 50 a 55° C. La presión era de 17 a 21 bar g. La corriente inferior resultante (segunda corriente de producto inferior) se extrajo y se pasó a la eliminación de oligómeros. La corriente superior resultante (segunda corriente superior) se condensó parcialmente en un condensador. La mayor parte de la fracción no condensada (segunda corriente superior en fase vapor) se devolvió al reactor de fase gaseosa, mientras que una pequeña parte se destinó a la combustión. La fracción condensada (segunda corriente superior condensada) se dividió en tres corrientes: una corriente se devolvía a la bandeja superior de la columna de propileno (corriente de reflujo de destilación), una corriente pasaba directamente al reactor de fase gaseosa (primera corriente de reciclado) (sólo en los ejemplos 1-3, pero no en los ejemplos comparativos) y una corriente (segunda corriente de reciclado) pasaba a la bandeja inferior de un separador (columna de separación). El separador era una columna de destilación con 10 bandejas. Funcionaba de tal manera que la temperatura en la parte superior era de 57 a 60° C en la parte superior y de 59 a 61° C en la parte inferior. La presión era de 17 a 24 bar g. La corriente superior del separador (tercera corriente superior) se devolvía a la parte superior de la columna de propileno y la corriente inferior (tercera corriente inferior del producto) se dividía en tres corrientes: la primera parte se pasaba al recipiente de salida del reactor de fase gaseosa para mejorar la desgasificación del polímero; la segunda parte se pasaba al recipiente de alimentación de propileno; y la tercera parte se pasaba a un pulverizador.

Los números porcentuales de la composición del gas dados en los ejemplos son todos % molares, a menos que se especifique lo contrario.

Ejemplo comparativo 1

La composición de la corriente de gas recuperada de la desgasificación del polímero (primera corriente superior) contenía un 6,6% de hidrógeno, un 1,5% de etileno, un 0,2% de etano, un 69,2% de propileno, un 21,6% de propano, un 0,6% de butanos o más y un 0,2% de nitrógeno. La velocidad de alimentación de la mezcla a la columna de propileno era de 6800 kg/h. La corriente de destilado (segunda corriente superior) se condensaba parcialmente. La corriente de vapor extraída del condensador (segunda corriente superior en fase vapor) fue de 300 kg/h. De la segunda corriente superior condensada, 6900 kg/h se devolvieron a la columna de propileno (corriente de reflujo de destilación) y 7500 kg/h se transfirieron al separador (corriente de reciclado).

Del separador se recuperaron 1100 kg/h como corriente superior (tercera corriente superior) y 6400 kg/h como corriente inferior (tercera corriente de producto inferior). La corriente inferior contenía un 0,5% de etileno, un 73% de propileno y un 26% de propano. Una parte de la corriente inferior pasaba al recipiente de alimentación de propileno, otra parte se usaba en la desgasificación del polímero en sentido descendente del reactor de fase gaseosa y una pequeña parte se devolvía al pulverizador.

El coste horario relativo total de funcionamiento del sistema de recuperación fue de 100.

Ejemplo 1

El proceso se manejó como en el Ejemplo comparativo 1, excepto que la corriente recuperada de la parte inferior del condensador (corriente de reciclado con un caudal másico total de 7500 kg/h) se dividió en dos partes, de las cuales 3000 kg/h se enviaron al reactor de fase gaseosa (primera corriente de reciclado) y 4500 kg/h al separador (segunda corriente de reciclado). El proceso se manejó de tal manera que la corriente recuperada como corriente inferior del separador (tercera corriente de producto inferior) tuviera la misma composición que en el Ejemplo comparativo 1. El funcionamiento del reactor de fase gaseosa fue fluido y el control de la calidad del producto no planteó ningún problema.

El coste horario relativo total del funcionamiento del sistema de recuperación fue de 83.

Ejemplo comparativo 2

La composición de la corriente de gas recuperada de la desgasificación del polímero (primera corriente superior) contenía un 0,3% de hidrógeno, un 2,3% de etileno, un 0,1% de etano, un 89,2% de propileno, un 7,7% de propano, un 0,1% de butanos o más y un 0,2% de nitrógeno. La velocidad de alimentación de la mezcla a la columna de propileno era de 7400 kg/h. La corriente de destilado (segunda corriente superior) se condensaba parcialmente. La corriente de vapor extraída del condensador (segunda corriente superior en fase vapor) fue de 470 kg/h. De la segunda

ES 2 960 940 T3

corriente superior condensada, 3200 kg/h se devolvieron a la columna de propileno (corriente de reflujo de destilación) y 8500 kg/h se transfirieron al separador (corriente de reciclado).

5 Del separador se recuperaron 1100 kg/h como corriente superior (tercera corriente superior) y 7400 kg/h como corriente inferior (tercera corriente de producto inferior). La corriente inferior contenía un 1% de etileno, un 90% de propileno y un 9% de propano. Una parte de la corriente inferior pasaba al tanque de alimentación de propileno, otra parte se usaba en la desgasificación del polímero en sentido descendente del reactor de fase gaseosa y una pequeña parte se devolvía al pulverizador.

10 El coste horario relativo total de funcionamiento del sistema de recuperación fue de 100.

Ejemplo 2

15 El proceso se manejó como en el Ejemplo comparativo 2, excepto que la corriente recuperada de la parte inferior del condensador (corriente de reciclado con un caudal másico total de 8500 kg/h) se dividió en dos partes, de las cuales 3000 kg/h se enviaron al reactor de fase gaseosa (primera corriente de reciclado) y 5500 kg/h al separador (segunda corriente de reciclado). El proceso se manejó de manera que la corriente recuperada como corriente inferior del separador (tercera corriente de producto inferior) tuviera la misma composición que en el Ejemplo Comparativo 2. El funcionamiento del reactor de fase gaseosa fue fluido y el control de la calidad del producto no planteó problemas.

20 El coste horario relativo total de funcionamiento del sistema de recuperación fue de 80.

Ejemplo comparativo 3

25 La composición de la corriente de gas recuperada de la desgasificación del polímero (primera corriente superior) contenía un 0,4% de hidrógeno, un 2,3% de etileno, un 0,1% de etano, un 86,8% de propileno, un 10% de propano, un 0,1% de butanos o más y un 0,2% de nitrógeno. La velocidad de alimentación de la mezcla a la columna de propileno era de 7900 kg/h. La corriente de destilado (segunda corriente superior) se condensaba parcialmente. La corriente de vapor extraída del condensador (segunda corriente superior en fase vapor) fue de 340 kg/h. De la segunda corriente superior condensada, 3300 kg/h se devolvieron a la columna de propileno (corriente de reflujo de destilación) y 9000 kg/h se transfirieron al separador (corriente de reciclado).

35 Del separador se recuperaron 1100 kg/h como corriente superior (tercera corriente superior) y 7900 kg/h como corriente inferior (tercera corriente de producto inferior). La corriente inferior contenía un 1% de etileno, un 88% de propileno y un 11% de propano. Una parte de la corriente inferior pasaba al tanque de alimentación de propileno, otra parte se usaba en la desgasificación del polímero en sentido descendente del reactor de fase gaseosa y una pequeña parte se devolvía al pulverizador.

40 El coste horario relativo total de funcionamiento del sistema de recuperación fue de 95.

Ejemplo 3

45 El proceso se manejó como en el Ejemplo Comparativo 3, excepto que la corriente recuperada de la parte inferior del condensador (corriente de reciclado con un caudal másico total de 9000 kg/h) se dividió en dos partes, de las cuales 3000 kg/h se enviaron al reactor de fase gaseosa (primera corriente de reciclado) y 6000 kg/h al separador (segunda corriente de reciclado). El proceso se manejó de tal manera que la corriente recuperada como corriente inferior del separador (tercera corriente de producto inferior) tuviera la misma composición que en el Ejemplo Comparativo 3. También en este caso el funcionamiento del reactor de fase gaseosa fue fluido y el control de la calidad del producto no planteó ningún problema.

50 El coste horario relativo total de funcionamiento del sistema de recuperación fue de 78.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un copolímero de propileno en por lo menos tres etapas de reacción conectadas en serie, que comprende los pasos de:
- 5 a) prepolimerizar un catalizador de polimerización introduciendo propileno, opcionalmente etileno, opcionalmente hidrógeno, el catalizador de polimerización y opcionalmente cocatalizador en una etapa de prepolimerización para producir un catalizador de polimerización prepolimerizado;
- 10 b) extraer el catalizador de polimerización prepolimerizado de la etapa de prepolimerización y pasarlo a una primera etapa de reacción;
- c) polimerizar propileno introduciendo propileno, etileno y, opcionalmente, hidrógeno en la primera etapa de reacción para producir una primera mezcla de reacción que comprenda un primer copolímero de propileno, propileno sin reaccionar, etileno e hidrógeno sin reaccionar, si los hay;
- 15 d) extraer una primera corriente de producto que comprende la primera mezcla de reacción de la primera etapa de reacción y pasar por lo menos una parte de ella a una segunda etapa de reacción;
- e) continuar la polimerización en la segunda etapa de reacción en presencia del primer copolímero de propileno, opcionalmente introducir propileno adicional, etileno adicional y/o hidrógeno adicional en la segunda etapa de reacción, para producir una segunda mezcla de reacción que comprenda una mezcla de polímero de propileno del primer copolímero de propileno y un segundo copolímero de propileno, propileno sin reaccionar, etileno sin reaccionar, e hidrógeno, si los hay;
- 20 f) extraer una segunda corriente de producto que comprenda la segunda mezcla de reacción de la segunda etapa de reacción y pasar por lo menos una parte de la misma a una unidad de separación y separar la segunda corriente de producto en una primera corriente superior y una primera corriente inferior de producto, la primera corriente superior comprendiendo propileno sin reaccionar, etileno sin reaccionar, oligómeros, así como hidrógeno y cocatalizador, si los hay, y el primer producto inferior comprendiendo partículas sólidas de la mezcla de polímero de propileno;
- 25 g) recuperar la mezcla de polímeros de propileno de la primera corriente de producto inferior;
- h) condensar por lo menos una parte de la primera corriente superior;
- 30 i) hacer pasar por lo menos una parte de la primera corriente superior a una columna de destilación y separar la por lo menos una parte de la primera corriente superior a una segunda corriente superior y una segunda corriente de producto inferior, la segunda corriente superior comprendiendo propileno sin reaccionar, etileno sin reaccionar e hidrógeno, si lo hay;
- 35 j) extraer la segunda corriente superior y la segunda corriente de producto inferior de la columna de destilación; y
- k) condensar por lo menos una parte de la segunda corriente superior, produciendo de este modo una segunda corriente superior condensada y, opcionalmente, una segunda corriente superior en fase vapor;
- en donde el proceso comprende además los pasos de
- 40 l) dividir la segunda corriente superior condensada en una corriente de reflujo de destilación, una primera corriente de reciclado y una segunda corriente de reciclado, y devolver la corriente de reflujo de destilación a la parte superior de la columna de destilación, pasar la primera corriente de reciclado a la segunda etapa de reacción y pasar la segunda corriente de reciclado a una columna de separación; y
- 45 m) extraer de la columna de destilación una tercera corriente superior que comprende etileno sin reaccionar e hidrógeno, si lo hay, y una tercera corriente inferior de producto que comprende propileno sin reaccionar, y pasar la tercera corriente superior a la columna de destilación y pasar por lo menos una parte de la tercera corriente inferior a un recipiente de alimentación de propileno, a la etapa de prepolimerización, a la primera etapa de reacción, o a una combinación de las mismas.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la primera etapa de reacción comprende por lo menos un reactor de lechada, preferiblemente por lo menos un reactor de bucle, y en donde la segunda etapa de reacción comprende por lo menos un reactor de fase gaseosa.
- 50 3. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde no se introduce propileno nuevo en la segunda etapa de reacción.
- 55 4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde se introduce hidrógeno en por lo menos una etapa de reacción.
5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa de prepolimerización comprende un reactor de lechada, preferiblemente un reactor de bucle.
- 60 6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación entre la primera corriente de reciclado y la segunda corriente de reciclado (masa/masa) es de 1:5 a 3:2.
- 65 7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el propileno se alimenta a la etapa de prepolimerización, a la primera etapa de reacción y/o a la segunda etapa de reacción desde un único recipiente de alimentación de propileno.

8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende un paso adicional h') que se realiza después del paso h) y antes del paso i),
- 5 en donde, en el paso h'), la primera corriente superior se hace pasar a una columna de destilación de etileno, donde se separa en una corriente superior de columna de etileno y una corriente de producto inferior de columna de etileno, la corriente de producto inferior de columna de etileno comprendiendo propileno sin reaccionar, una cantidad reducida de etileno sin reaccionar, oligómeros, así como hidrógeno y cocatalizador, si los hay, y
- 10 en donde la corriente del producto inferior de la columna de etileno se pasa a la columna de destilación, donde la corriente del producto inferior de la columna de etileno se separa en una segunda corriente superior y una segunda corriente del producto inferior el paso posterior i).
9. Una unidad de polimerización para producir un copolímero de propileno que comprende un recipiente de alimentación de propileno y una etapa de prepolimerización, una primera etapa de reacción y una segunda etapa de reacción conectadas en serie y un sistema de recuperación, el sistema de recuperación comprendiendo;
- 15 i) una unidad de separación conectada a la segunda etapa de reacción;
- ii) un primer condensador conectado a la unidad de separación;
- 20 iii) una columna de destilación conectada al primer condensador;
- iv) un segundo condensador conectado a la columna de destilación; y
- v) una columna de separación;
- en donde el sistema de recuperación comprende además
- vi) una línea de reflujo de destilación que conecta el segundo condensador con la columna de destilación;
- 25 vii) una primera línea de reciclado que conecta el segundo condensador con la segunda etapa de reacción;
- viii) una segunda línea de reciclado que conecta el segundo condensador con la columna de separación;
- ix) una tercera línea de reciclado que conecta la columna de separación con la columna de destilación; y
- x) una cuarta línea de reciclado que conecta la columna de separación con el recipiente de alimentación de propileno, la etapa de prepolimerización y/o con la primera etapa de reacción.
- 30 10. La unidad de polimerización de acuerdo con la reivindicación 9, en donde la primera etapa de reacción comprende por lo menos un reactor de lechada, preferiblemente por lo menos un reactor de bucle, y en donde la segunda etapa de reacción comprende por lo menos un reactor de fase gaseosa.
- 35 11. La unidad de polimerización de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, en donde la unidad de separación es una unidad de separación gas/sólido.
- 40 12. La unidad de polimerización de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa de prepolimerización comprende un reactor de lechada, preferiblemente un reactor de bucle.
- 45 13. La unidad de polimerización de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el sistema de recuperación comprende además un medio de control para controlar el flujo másico a través de la línea de reflujo de destilación, la primera línea de reciclado y/o la segunda línea de reciclado.
14. La unidad de polimerización de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la primera línea de reciclado comprende un bucle de control de flujo y un sistema de prevención de reflujo.
- 50 15. La unidad de polimerización de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el sistema de recuperación comprende además una columna de destilación de etileno interpuesta entre el primer condensador y la columna de destilación, en donde la columna de destilación de etileno está conectada al primer condensador y a la columna de destilación.

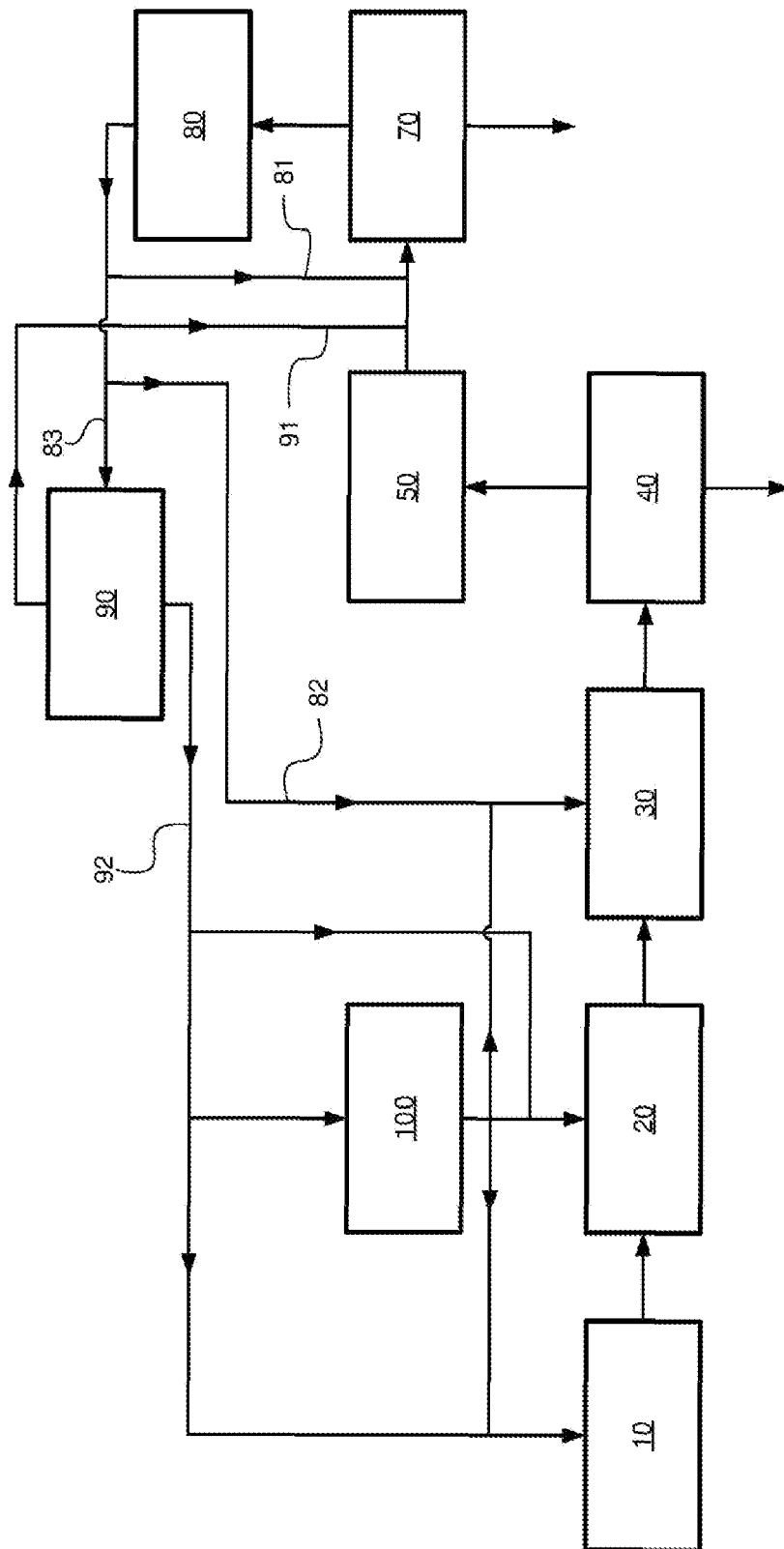


Fig. 1

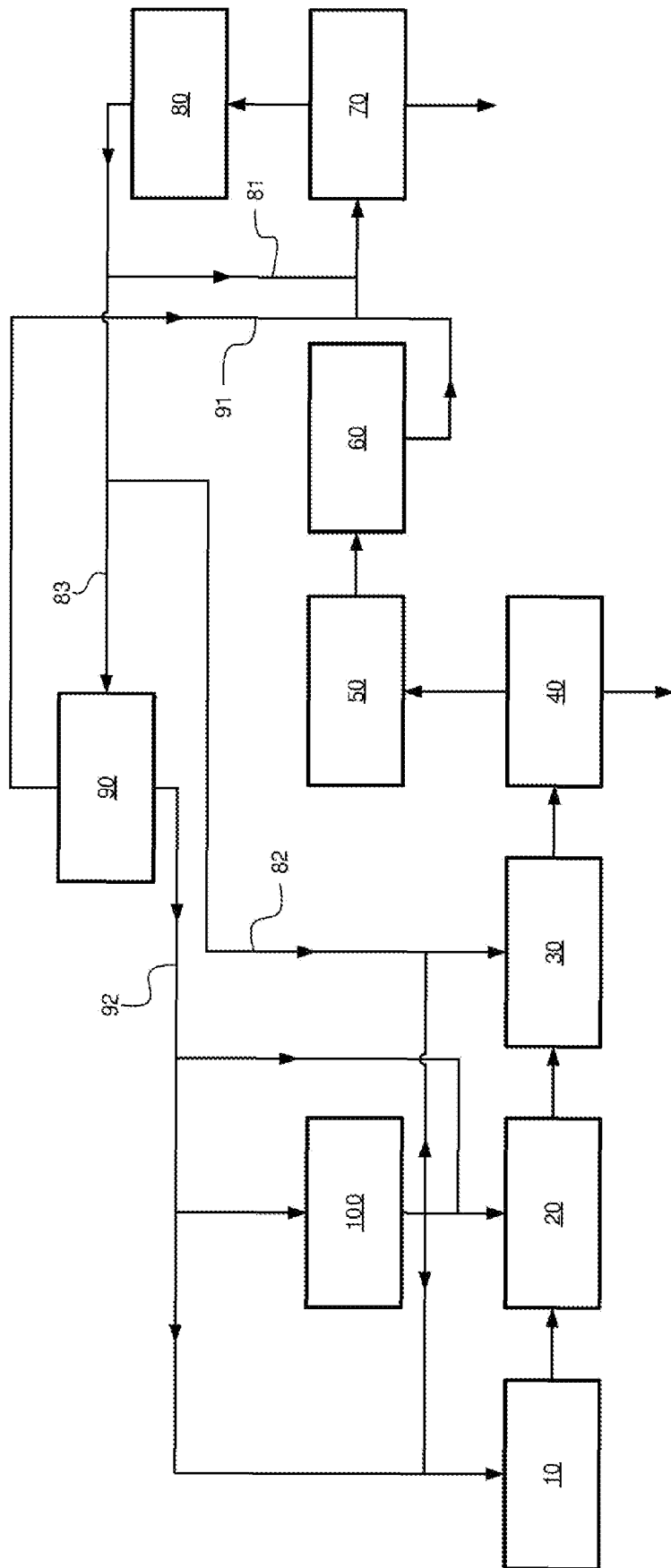


Fig. 2