

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
20. Oktober 2016 (20.10.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/166184 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C08F 2/34 (2006.01) *C08F 6/02* (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/058156
- (22) Internationales Anmeldedatum:
13. April 2016 (13.04.2016)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
15163527.3 14. April 2015 (14.04.2015) EP
- (71) Anmelder: **LINDE AKTIENGESELLSCHAFT**
[DE/DE]; Klosterhofstraße 1, 80331 München (DE).
- (72) Erfinder: **MEISWINKEL, Andreas**; Hochföllnstraße 12,
83209 Prien (DE). **FRITZ, Helmut**; Würmtalstraße 2d,
81375 München (DE). **ZANDER, Hans-Jörg**;
Ludwigshöher Str. 42, 81479 München (DE). **KIRZINGER, Anton**;
Waldsassenerstrasse 9, 81549 München (DE). **FREISINGER, Josef**;
Pater-Lothar-König-Weg 7, 82049 Pullach (DE). **ULUBAY, Can**;
Anne-Frank-Weg 8, 82377 Penzberg (DE). **HESCH, Walter**;
Jenschkenstraße 219, 82538 Geretsried (DE). **WINKLER, Thomas**;
Kreuzeckstrasse 22, 82049 Pullach (DE). **WÖHL, Anina**;
Am Isarkanal 28a, 81379 München (DE).
- (74) Anwalt: **KUDLEK & GRUNERT**; 33 04 29, Postfach 33
04 29, 80064 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD AND PLANT FOR PRODUCING A POLYOLEFIN

(54) Bezeichnung : VERFAHREN UND ANLAGE ZUR HERSTELLUNG EINES POLYOLEFINS

(57) Abstract: The invention relates to a method (100) for producing a polyolefin from olefin monomers, wherein the olefin monomers are subjected to one or more polymerization steps (13), in which a portion of the olefin monomers is catalytically converted into the polyolefin, wherein the olefin monomers that are not converted in the one or more polymerization steps (13) are at least partially transferred into one or more gaseous, monomer-containing discharge flows (g, h), which additionally contain one or more aluminum organic compounds, said one or more aluminum organic compounds being one or more co-catalysts used in the one or more polymerization steps (13) and/or one or more compounds formed from the one or more co-catalysts. According to the invention, downstream of one or more olefin synthesis steps (21), the one or more gaseous, monomer-containing discharge flows (g, h) are brought into contact with a raw gas mixture (p, r), which is formed by using a product mixture of the one or more olefin synthesis steps (21), and are subjected to a caustic wash (26) together with the raw gas mixture (p, r). The invention further relates to a corresponding device.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren (100) zur Herstellung eines Polyolefins aus Olefinmonomeren vorgeschlagen, bei dem die Olefinmonomere einem oder mehreren Polymerisationsschritten (13) unterworfen werden, in dem oder denen ein Teil der Olefinmonomere katalytisch zu dem Polyolefin umgesetzt wird, wobei die Olefinmonomere, die in dem oder den Polymerisationsschritten (13) nicht umgesetzt werden, zumindest zu einem Teil in einen oder mehrere gasförmige, monomerhaltige Abströme (g, h) überführt werden, der oder die zudem eine oder mehrere aluminiumorganische Verbindungen enthalten, bei der oder denen es sich um einen oder mehrere in dem oder den Polymerisationsschritten (13) verwendete Kokatalysatoren und/oder eine oder mehrere aus dem oder den Kokatalysatoren gebildete Verbindungen handelt. Es ist dabei vorgesehen, dass der oder die gasförmigen, monomerhaltigen Abströme (g, h) stromab eines oder mehrerer Olefinsyntheseschritte (21) mit einem unter Verwendung eines Produktgemischs des oder der Olefinsyntheseschritte (21) gebildeten Rohgasgemisch (p, r) in Kontakt gebracht und zusammen mit dem Rohgasgemisch (p, r) einer Laugenwäsche (26) unterworfen werden. Eine entsprechende Vorrichtung ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

WO 2016/166184 A1

Beschreibung

Verfahren und Anlage zur Herstellung eines Polyolefins

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anlage zur Herstellung eines Polyolefins gemäß den Oberbegriffen der unabhängigen Patentansprüche.

Stand der Technik

Zur Herstellung von Polyolefinen, beispielsweise Polyethylen und Polypropylen, sind unterschiedliche Verfahren bekannt und beispielsweise im Artikel "Polyolefins" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Onlineveröffentlichung 15. Juni 2000, DOI: 10.1002/14356007.a21_487, oder bei S. van der Wen, "Polypropylene and other Polyolefins: Polymerization and Characterization", Studies in Polymer Science 7, Amsterdam: Elsevier Sciences 2007, beschrieben.

Häufig werden in derartigen Verfahren nicht polymerisierte Monomere (beispielsweise Ethylen und Propylen), aber auch bei entsprechenden Polymerisationsreaktionen gebildete kurzkettige Kohlenwasserstoffe (beispielsweise Ethan und Propan), mittels eines Gasstroms aus dem gebildeten Polymer ausgetrieben bzw. aus dem Polymerisationsreaktor und/oder einem nachgeordneten Trennbehälter gasförmig abgezogen. Ein hierbei erhaltenes Gasgemisch wird nachfolgend als "monomerhaltiger Abstrom" bezeichnet.

Werden, wie grundsätzlich bekannt, aluminiumorganische Verbindungen (auch als Aluminiumorganyle oder Organoaluminiumverbindungen bezeichnet) als Cokatalysatoren bei der Polymerisation eingesetzt, können auch diese in gewissen Mengen in einen entsprechenden monomerhaltigen Abstrom übergehen. Üblicherweise werden im Stand der Technik solche monomerhaltigen Abströme daher mit Wasser oder einem wässrigen Medium vorbehandelt, um die enthaltene(n) aluminiumorganische(n) Verbindung(en) zu deaktivieren. Der monomerhaltige Abstrom wird anschließend thermisch verwertet. Aus der US 2011/0152476 A1 ist ein Verfahren bekannt, bei dem eine Wäsche mit einem Schwefelsäure-/Leichtölgemisch in einer entsprechenden Polymeranlage zur Entfernung eingesetzt wird.

Durch die thermische Verwertung von monomerhaltigen Abströmen gehen jedoch beträchtliche Mengen an Monomeren verloren, die zuvor ggf. aufwendig erzeugt wurden. Es ist daher grundsätzlich wünschenswert, die Monomere, aber auch ggf. andere Kohlenwasserstoffe, aus solchen monomerhaltigen Abströmen zurückzugewinnen. Dies wird durch die Anwesenheit der aluminiumorganischen Verbindungen jedoch beträchtlich erschwert:

Die hier betrachteten aluminiumorganischen Verbindungen zersetzen sich unter Zugabe von Wasser u.a. zu Aluminiumhydroxid. Aluminiumhydroxid ist in stark saurem und stark alkalischem Milieu löslich, im eher neutralen pH-Bereich jedoch kaum. Es kann sich hier eine zähe, gelartige oder auch feste Masse bilden, die zu Ablagerungen und Verlegungen von Anlagenteilen führen kann. Der Eintrag eines entsprechenden monomerhaltigen Abstroms, der in bestimmten Anlagenteilen zur Bildung einer solchen Masse führen kann, oder einer entsprechenden Masse selbst, in eine petrochemische Anlage, insbesondere in eine Olefinanlage, ist daher zu vermeiden. Anderenfalls könnte es zu erheblichen Beeinträchtigungen des Prozesses und Anlagenbetriebs bis hin zum Anlagenausfall kommen.

Es besteht daher der Bedarf nach Verfahren und Anlagen, in denen eine Nutzung und Aufarbeitung entsprechender monomerhaltiger Abströme möglich ist.

Offenbarung der Erfindung

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren und eine Anlage zur Herstellung eines Polyolefins mit den Merkmalen der unabhängigen Patentansprüche gelöst. Ausgestaltungen sind Gegenstand der abhängigen Patentansprüche sowie der nachfolgenden Beschreibung.

Vorteile der Erfindung

Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass es besonders vorteilhaft ist, einen oder mehrere gasförmige, monomerhaltige Abströme, die eine oder mehrere aluminiumorganische Verbindungen enthalten, in eine bereits zur Verfügung stehende Laugenwäsche einzuspeisen. Solche Laugenwäschen sind zur Bearbeitung von Rohgasgemischen üblich, die beispielsweise mittels katalytischer oder thermischer Spaltverfahren gebildet

werden, und die beispielsweise Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid enthalten können. Neben einem Spaltverfahren kann aber grundsätzlich auch jedes andere Verfahren zur Gewinnung und nachfolgenden Aufarbeitung von entsprechenden Rohgasgemischen oder eine Kombination solcher Verfahren im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, sofern in der Prozessführung an geeigneter Stelle eine Laugenwäsche vorgesehen ist. Es kann sich beispielsweise um Verfahren handeln, die z.B. auf der (oxidativen) Dehydrierung von Alkanen oder der oxidativen Kopplung von Methan beruhen. Diese Verfahren werden in der Folge unter dem Begriff "Olefinsyntheseschritte" zusammengefasst.

Unter einem "Rohgasgemisch" handelt es sich im hier verwendeten Sprachgebrauch um ein Gasgemisch, das unter Verwendung eines Produktgemischs eines oder mehrerer, gleicher oder unterschiedlicher, parallel oder nacheinander ablaufender Olefinsyntheseschritte gebildet wird. Eine "Bildung" des Rohgasgemischs kann beispielsweise auch Prozessschritte wie eine Kühlung, Ölwäsche, Verdichtung und/oder Wasserwäsche umfassen. Sind keine derartigen Prozessschritte vorgesehen, kann die Zusammensetzung des Produktgemischs auch der Zusammensetzung des Rohgasgemischs entsprechen. Die "Bildung" des Rohgasgemischs kann auch lediglich das Führen des Produktgemischs über geeignete Leitungen und dessen Bereitstellung als Produktgemisch umfassen. Bei der Bildung des Rohgasgemischs können auch mehrere Produktgemische miteinander vereinigt werden. Hierbei können auch Produktgemische anderer Syntheseschritte als der genannten Olefinsyntheseschritte oder Ströme aus anderen Anlagenteilen eingesetzt werden. Zumindest ein Teil des Rohgasgemischs stammt jedoch aus einem oder mehreren der genannten Olefinsyntheseschritte. Die Bildung eines Rohgasgemischs kann auch die Abtrennung eines Teils eines oder mehrerer Produktgemische umfassen, ein Rohgasgemisch gemäß der hier gültigen Definition enthält jedoch immer Komponenten, die in dem oder den Olefinsyntheseschritten gebildet werden. Ein "Produktgemisch" ist ein Gemisch, das typischerweise sämtliche, stromab eines oder mehrerer Olefinsyntheseschritte erhaltene Verbindungen umfasst.

Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid und andere sogenannte Sauergase werden herkömmlicherweise durch derartige Laugenwäschen aus den genannten Rohgasgemischen ausgewaschen. In einer Laugenwäsche wird ein entsprechendes Rohgasgemisch einem alkalischen Medium, beispielsweise einer verdünnten

wässrigen Natriumhydroxidlösung, entgegengeschickt. Die enthaltenen Sauer gases gehen auf diese Weise in dem alkalischen Medium in Lösung. Das mit den Sauer gasen beladene Medium wird als sogenannte Ablauge erhalten. Die Ablauge kann durch Entfernung der Sauer gases regeneriert und erneut in der Laugenwäsche eingesetzt werden. Eine Laugenwäsche wird üblicherweise in einer Waschsäule durchgeführt, wie sie unten im Detail erläutert ist.

Die vorliegende Erfindung schlägt dabei ein Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins aus Olefinmonomeren vor, bei dem die Olefinmonomere, beispielsweise Ethylen und/oder Propylen, einem oder mehreren Polymerisationsschritten unterworfen werden, in dem oder denen ein Teil der Olefinmonomere katalytisch zu dem Polyolefin, beispielsweise Polyethylen und/oder Polypropylen, umgesetzt wird, wobei die Olefinmonomere, die in dem oder den Polymerisationsschritten nicht umgesetzt werden, zumindest zu einem Teil in einen oder mehrere gasförmige, monomerhaltige Abströme überführt werden, der oder die zudem eine oder mehrere aluminiumorganische Verbindungen enthalten, bei der oder denen es sich um einen oder mehrere in dem oder den Polymerisationsschritten verwendete Cokatalysatoren und/oder eine oder mehrere aus dem oder den Cokatalysatoren gebildete Verbindungen handelt. Die sich in einem derartigen Verfahren des Standes der Technik ergebende Problematik wurde bereits eingangs erläutert. Wie erwähnt, ist eine Verwendung eines entsprechenden monomerhaltigen Abstroms in einem weiterverarbeitenden Verfahren herkömmlicherweise schwierig, weil die aluminiumorganischen Verbindungen in neutraler wässriger Lösung eine zähe, gelartige oder auch feste Masse bilden können.

Erfindungsgemäß ist daher vorgesehen, dass der oder die gasförmigen, monomerhaltigen Abströme stromab eines oder mehrere Olefinsyntheseschritte mit einem unter Verwendung eines Produktgemischs des oder der Olefinsyntheseschritte gebildeten Rohgasgemisch in Kontakt gebracht und zusammen mit dem Rohgasgemisch einer Laugenwäsche unterworfen werden. Die Zuspeisung entsprechender monomerhaltiger Abströme zu einer Laugenwäsche erweist sich als besonders günstig, weil hier eine besonders effiziente Ausschleusung durch die hohe Verdünnung der aluminiumorganischen Verbindung(en) einerseits und das in vergleichsweise großer Menge eingesetzte alkalische Waschmedium andererseits zu erwarten ist. Üblicherweise wird im Vergleich zur Eintragsmenge der

aluminiumorganischen Verbindung(en) eine sehr große Menge an Lauge verwendet, so dass die Auswascheffizienz ausgesprochen hoch ist.

Die vorliegende Erfindung ermöglicht es damit, die aluminiumorganische(n) Verbindung(en) definiert und vollständig bzw. nahezu vollständig auszuwaschen, wobei jedoch keine zusätzlichen Prozessschritte und/oder wesentlichen zusätzlichen Betriebsmittel erforderlich sind. Ein oder mehrere monomerhaltige Abströme können einfach und unproblematisch in eine vorhandene oder ohnehin zu errichtende Laugenwäsche überführt werden und beeinflussen die dort zu bearbeitenden Volumenströme bzw. Gasmengen nur unwesentlich. Eine vorhandene Laugenwäsche muss daher in ihrer Kapazität auch beim Einsatz der vorliegenden Erfindung nicht oder allenfalls geringfügig erweitert werden. Die vorliegende Erfindung ermöglicht es, die Olefinmonomere auf einfache und effiziente Weise zurückzugewinnen, weil diese insbesondere einer vorhandenen, der Laugenwäsche nachgeschalteten Trennung zugeführt werden können. Da die in dem oder den gasförmigen, monomerhaltigen Abströmen enthaltene(n) aluminiumorganische(n) Verbindung(en) in der Laugenwäsche vollständig bzw. nahezu vollständig ausgewaschen werden, kann es insbesondere nicht zur Verlegung von Komponenten im nachgeschalteten Teil einer entsprechenden Trenneinrichtung kommen. Die vorliegende Erfindung ermöglicht insgesamt eine höhere stoffliche Nutzung, indem die Verbrennung von Rohstoffen (nämlich der genannten Olefinmonomere) vollständig vermieden werden kann.

Ist vorstehend oder nachfolgend davon die Rede, dass die aluminiumorganische(n) Verbindung(en) "vollständig" oder "nahezu vollständig" ausgewaschen werden, kann hierunter eine Auswaschung der gesamten Menge der in dem oder den monomerhaltigen Abströmen enthaltenen aluminiumorganische(n) Verbindung(en) umfasst sein, so dass sich in einem Abstrom einer Laugenwäsche keine aluminiumorganische(n) Verbindung(en) mehr nachweisen lassen. Es können jedoch auch Spuren, beispielsweise bis zu 10 Mol.-ppm oder Gew.-ppm, 1 Mol.-ppm oder Gew.-ppm oder 0,1 Mol.-ppm oder Gew.-ppm, verbleiben, sofern sich die aluminiumorganische(n) Verbindung(en) in Kontakt mit Wasser nicht vollständig zersetzen. Es kann auch eine Auswaschung bis auf einen definierten Restgehalt erfolgen, beispielsweise einen Restgehalt von bis zu 100 Mol.-ppm oder Gew.-ppm, insbesondere bis zu 10 Mol.-ppm oder Gew.-ppm. Die Ein erhaltener Strom ist dann

im hier verwendeten Sprachgebrauch "arm an oder frei von" der oder den aluminiumorganischen Verbindungen.

Der oder die gasförmigen, monomerhaltigen Abströme können stromab eines oder mehrerer Aufbereitungsschritte, dem oder denen ein Produktgemisch des oder Olefinsyntheseschritte unter Bildung des Rohgasgemischs unterworfen wird, mit dem Rohgasgemisch vereinigt werden. Wird das Rohgasgemisch beispielsweise getrocknet, und enthält dieses damit kein Wasser mehr, mit dem die aluminiumorganische(n) Verbindung(en) in dem oder den monomerhaltigen Abströmen reagieren können, kann eine Vereinigung des oder der gasförmigen, monomerhaltigen Abströme mit dem Rohgasgemisch an beliebiger Stelle stromab der Trocknung erfolgen. In diesem Fall lassen sich ggf. Leitungen einsparen. Erfolgt eine solche Trocknung nicht, weil das Rohgasgemisch in der Laugenwäsche ohnehin wieder mit einem wässrigen Strom in Kontakt kommt und damit Wasser aufnimmt, werden der oder die gasförmigen, monomerhaltigen Abströme hingegen vorteilhafterweise erst in der Laugenwäsche mit dem Rohgasgemisch in Kontakt gebracht. Auf diese Weise kann eine Verlegung von Leitungen stromauf der Laugenwäsche sicher vermieden werden, ohne dass eine aufwendige Trocknung erforderlich ist.

Eine Vereinigung des oder der gasförmigen, monomerhaltigen Abströme mit dem Rohgasgemisch erfolgt daher in solchen Fällen bevorzugt unmittelbar vor der Laugenwäsche, besonders bevorzugt direkt in der Laugenwäsche. Unter einer Vereinigung, die "unmittelbar vor" der Laugenwäsche erfolgt, wird dabei verstanden, dass ein durch die Vereinigung gebildeter Strom der Laugenwäsche zugeführt wird, ohne dass er Einflüssen unterworfen wird, die seine Zusammensetzung beeinflussen. Einflüsse, die die Zusammensetzung des durch die Vereinigung gebildeten Stroms beeinflussen könnten, wären beispielsweise auch eine längere Verweildauer des durch die Vereinigung gebildeten Stroms in einem längeren Leitungssystem, wobei sich Aluminiumhydroxid bilden und ablagern könnte. Einflüsse, die die Zusammensetzung beeinflussen könnten, sind jedoch auch insbesondere die genannten Aufbereitungsschritte, sofern sie zur Abtrennung von Komponenten wie Wasser, ölartigen Verbindungen und dergleichen eingesetzt werden.

Es ist besonders vorteilhaft, wenn der oder die Aufbereitungsschritte eine Kühlung und/oder eine Wasserwäsche umfassen. Insbesondere wird durch das

Inkontaktbringen des oder der monomerhaltigen Abströme mit dem Rohgasgemisch stromab einer Wasserwäsche sichergestellt, dass die eine oder die mehreren aluminiumorganischen Verbindungen nicht mehr mit nennenswerten Mengen an Wasser in Berührung kommen. Ein Inkontaktbringen stromauf der Wasserwäsche, und damit auch eine direkte Zuführung zu dem oder den Olefinsyntheseschritten oder unmittelbar danach, wäre dagegen nachteilig, weil auf diese Weise auch die enthaltene(n) aluminiumorganische(n) Verbindung(en) in die Wasserwäsche eingespeist würden und sich dort Aluminiumhydroxid bilden könnte. Kommen der oder die gasförmigen, monomerhaltigen Abströme erst direkt stromauf der Laugenwäsche oder in dieser mit dem Rohgasgemisch in Kontakt, kann die Bildung von sich verfestigendem Aluminiumhydroxid sicher verhindert werden. Auch in der Laugenwäsche können sich keine Feststoffe bilden, weil hier naturgemäß stark alkalische Bedingungen vorliegen.

Die Laugenwäsche kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung in unterschiedlichen Verfahrensvarianten durchgeführt werden. In der Regel kommen jedoch vorteilhafterweise eine oder mehrere Waschsäulen zum Einsatz, wobei der oder die gasförmigen, monomerhaltigen Abströme in oder stromauf der einen oder der mehreren Waschsäulen mit dem Rohgasgemisch in Kontakt gebracht werden. Die vorliegende Erfindung kann daher in üblichen Einrichtungen zur Durchführung von Laugenwäschen verwendet werden, eine spezielle bauliche Anpassung ist nicht erforderlich. Insbesondere eine direkte Einspeisung in eine Waschsäule einer Laugenwäsche hat den besonderen Vorteil, dass auch in den Zufuhrleitungen in die Waschsäule keine Ablagerungen, die sich aus der möglicherweise vorhandenen Restfeuchtigkeit in dem eingespeisten Syntheseabstrom ergeben können, auftreten könnten. Eine "direkte Einspeisung" bedeutet, eine ausschließlich den oder die gasförmigen, monomerhaltigen Abströme führende Leitung in einen Säuleninnenraum einer entsprechenden Waschsäule münden zu lassen.

In bekannten Verfahren zur Bildung entsprechender gasförmiger, monomerhaltiger Abströme wird ein Austreibgas eingesetzt, mittels dessen das gebildete Polymer durch- oder umspült wird (sogenannter Purge). Das Austreibgas kann beispielsweise Stickstoff enthalten oder aus Stickstoff bestehen. Die vorliegende Erfindung ermöglicht es, auch monomerhaltige Abströme, die Stickstoff oder andere Komponenten eines Austreibgases enthalten, ohne zusätzliche Aufbereitung (beispielsweise

Membranverfahren zur Trennung des Austreibgases von den Monomeren) zu verarbeiten. Auch solche monomerhaltigen Abströme können direkt der Laugenwäsche zugeführt werden. Das Austreibgas kann in vorhandenen Einrichtungen stromab der Laugenwäsche abgetrennt werden.

Das Verfahren kann vorteilhafterweise unter Verwendung einer oder mehrerer Waschsäulen in der Laugenwäsche zum Einsatz kommen, die voneinander durch Flüssigkeitssperrböden (sogenannte Kaminböden) getrennte Abschnitte aufweisen, wobei die Anzahl der Abschnitte je nach der auszuwaschenden Stoffmenge ausgewählt werden kann. Die Anzahl der Abschnitte kann beispielsweise 2 bis 5, insbesondere 2 bis 3, betragen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es möglich, den oder die monomerhaltigen Abströme in beliebige Säulenabschnitte einzuspeisen, je nachdem, in welchem Bereich eine derartige Einspeisung zweckmäßig ist und sich eine ausreichende Abreicherung ergibt.

Im untersten Abschnitt entsprechender Waschsäulen wird i.d.R. eine Grobwäsche durchgeführt, in der die überwiegende Menge des oder der Sauergase entfernt werden. Nach möglichen weiteren Wäschen in Zwischenabschnitten erfolgt im obersten Abschnitt eine Feinwäsche, in der bei hoher Laugenkonzentration, also wenig verbrauchter Lauge, die erwünschte weitere Abreicherung erzielt wird. Separate Ablaugen werden dabei i.d.R. nicht gebildet, weil die kaum verbrauchte Ablauge der Feinwäsche in die Grobwäsche weitergereicht und dort weitgehend verbraucht wird.

Je nach Menge der zu bearbeitenden Gase bzw. Rohgasgemische können eine oder mehrere Waschsäulen verwendet werden, die parallel oder in Reihe geschaltet sind. Die vorliegende Erfindung kann dabei vorsehen, den oder die monomerhaltigen Abströme nur in einer oder nur einem Teil mehrerer Waschsäulen mit dem Rohgasgemisch in Kontakt zu bringen. Auf diese Weise findet bzw. finden sich die aluminiumorganische(n) Verbindung(en) bzw. hieraus durch den Einfluss der Lauge gebildete Verbindungen nur in der Ablauge der betreffenden Waschsäulen wieder, so dass nur eine Teilmenge der Waschlauge entsprechend aufbereitet werden muss, sofern eine solche Aufbereitung überhaupt erforderlich ist. Mit anderen Worten kann, wenn ohnehin mehrere Waschsäulen verwendet werden, die Ablauge zumindest einer

dieser Säulen von aluminiumorganische(n) Verbindung(en) bzw. hieraus gebildete Verbindungen frei gehalten werden.

Die vorliegende Erfindung eignet sich insbesondere für den Einsatz in Verfahren, bei denen der oder die gasförmigen, monomerhaltigen Abströme und das Rohgasgemisch in der Laugenwäsche mit einem Waschmedium in Kontakt gebracht werden, das Natriumhydroxid in einem Gehalt von 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 12 Gew.-%, insbesondere von 2 bis 8 Gew.-%, insbesondere in wässriger Lösung, enthält. Mit Natriumhydroxid in wässriger Lösung liegt das Aluminium aus den hier betrachteten aluminiumorganischen Verbindungen in Form von Natriumtetrahydroxoaluminat vor, welches unter den herrschenden alkalischen Prozessbedingungen in Lösung verbleibt und mit der Ablauge über den normalen Prozessweg ausgeschleust werden kann. Wie erwähnt, wird diese Ausschleusung durch die hohe Verdünnung unterstützt, da üblicherweise im Vergleich zum Eintrag an aluminiumorganischen Verbindungen eine sehr große Menge an Lauge eingesetzt wird. Eine Abtrennung von Aluminium aus der Ablauge, sofern beispielsweise aufgrund von Vorgaben zu Maximalgehalten im Abwasser erforderlich, ist ausgesprochen einfach und umfasst typischerweise eine Neutralisation, bei der Aluminiumhydroxid ausfällt und daher als Feststoff abgetrennt werden kann. Die Ablauge kann daher ohne großen Aufwand von Aluminiumhydroxid befreit werden.

Die Vorteile der Erfindung entfalten sich besonders dann, wenn die aluminiumorganische(n) Verbindung(en) in dem oder den gasförmigen, monomerhaltigen Abströmen in einem Gehalt von bis zu 5 Gew.-%, insbesondere bis zu 2,5 Gew.-%, insbesondere bis zu 1,25 Gew.-%, insbesondere bis 0,5 Gew.-%, insbesondere bis zu 1.000 Gew.-ppm, insbesondere bis zu 500 Gew.-ppm, enthalten sind. Die eine oder die mehreren aluminiumorganischen Verbindungen können dabei in einem Gehalt von mehr als 1, 10 oder 100 Gew.-ppm, enthalten sein. Auf diese Weise ergeben sich eine besonders günstige Verdünnung und damit eine gute Ausschleusung entsprechender Verbindungen. Die genannten Angaben beziehen sich auf den Massenanteil an Aluminium. In typischen Anlagen zur Herstellung von Polyethylen fallen beispielsweise gasförmige, monomerhaltige Abströme mit einem Volumenstrom von 10 bis 300 kg/h mit einem Gehalt von bis zu 1,2 Gew.-% Triethylaluminium (TEA) an. Andere Anlagen arbeiten beispielsweise mit Abstrommengen von 50 bis 100 kg/h mit einem Gehalt von 5 bis 100 Gew.-ppm.

Die vorliegende Erfindung eignet sich grundsätzlich für sämtliche Typen aluminiumorganischer Verbindungen, die als Polymerisationscokatalysatoren zum Einsatz kommen. Dabei können der oder die gasförmigen, monomerhaltigen Abströme die einen oder die mehreren aluminiumorganischen Verbindungen in Form von wenigstens einem Aluminiumalkyl, insbesondere Triethylaluminium (TEA), und/oder in Form von wenigstens einem Methylaluminoxan und seinen Derivaten, und/oder in Form wenigstens einer halogenierten Aluminiumverbindung mit der Summenformeln $\text{AlR}_1\text{R}_2\text{X}_1$ und/oder $\text{AlR}_1\text{X}_1\text{X}_2$, wobei R_1 und R_2 für verzweigte oder unverzweigte C1- bis C12-Alkylketten und X_1 und X_2 für ein Halogenatom stehen, und/oder in Form wenigstens einer aus den genannten Verbindungen gebildeten weiteren Verbindung, enthalten. Insbesondere sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Aluminiumalkyle, insbesondere Triethylaluminium, und Methylaluminoxane mit ihren Derivaten und entsprechenden Reaktionsprodukten enthalten. Die Erfindung eignet sich, wie erwähnt, auch für monomerhaltige Abströme, die aluminiumhaltige Folgeprodukte, die sich in dem Polymerisationsschritt aus den Cokatalysatoren bilden können, enthalten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird in der Laugenwäsche ein an der oder den aluminiumorganischen Verbindungen abgereicherter oder von diesen freier, kohlenwasserstoffhaltiger Waschabstrom erhalten. In dem Waschabstrom enthaltene Kohlenwasserstoffe werden einem oder mehreren Trennschritten zugeführt, wobei in dem oder den Trennschritten eine oder mehrere olefinreiche Fraktionen erhalten werden. Wie erwähnt, ist dies durch den Einsatz der vorliegenden Erfindung ohne Einschränkungen möglich, weil der Waschabstrom arm an oder frei von entsprechenden aluminiumorganischen Verbindungen ist.

Die vorliegende Erfindung ermöglicht ein vollständig integriertes Verfahren, bei dem die Olefinmonomere, die dem oder den Polymerisationsschritten unterworfen werden, zumindest teilweise unter Verwendung der einen oder der mehreren olefinreichen Fraktionen bereitgestellt werden. Selbstverständlich eignet sich das Verfahren jedoch auch für die externe Bereitstellung entsprechender Fraktionen bzw. Monomere. Entsprechende Monomere können auch, beispielsweise in Drucktanks, zwischengespeichert und für eine spätere Verwendung bereitgestellt werden.

Vorteilhafterweise wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung in der Laugenwäsche eine zumindest den überwiegenden Anteil der einen oder der mehreren aluminiumorganischen Verbindungen bzw. deren Reaktionsprodukte mit der Lauge aus dem oder den monomerhaltigen Abströmen enthaltende Ablauge gewonnen. Diese Ablauge kann einem dem Fachmann bekannten Verfahren zur Aufbereitung bzw. Entsorgung unterzogen werden. Insbesondere kann eine Neutralisation, eine Bearbeitung mit Dampf, eine Ablaugeoxidation, die Zuführung zu einer (biologischen) Kläranlage oder eine geeignete Kombination entsprechender Prozessschritte erfolgen. Beispielsweise kann im Fall einer Neutralisation durch eine ausreichende Verdünnung sichergestellt werden, dass das erwähnte Aluminat bzw. Aluminiumhydroxid ausgeschleust wird.

Wie ebenfalls erwähnt, eignet sich die vorliegende Erfindung für sämtliche Olefinsyntheseschritte, in denen entsprechende Produktgemische enthalten werden, insbesondere jedoch für thermische und/oder katalytische Spaltverfahren, beispielsweise das Dampfspalten oder das Fluid Catalytic Cracking (FCC) sowie Verfahren wie die (oxidative) Dehydrierung von Alkanen oder die oxidative Kupplung von Methan. Diesen Olefinsyntheseschritten wird jeweils ein Kohlenwasserstoffstrom als Einsatzgas zugeführt.

Verfahren und Vorrichtungen zum Dampfspalten (engl. Steam Cracking) von Kohlenwasserstoffen sind bekannt und beispielsweise im Artikel "Ethylene" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, online seit 15. April 2007, DOI: 10.1002/14356007.a10_045.pub2, beschrieben.

Die vorliegende Erfindung erstreckt sich auch auf eine Vorrichtung zur Herstellung eines Polyolefins aus Olefinmonomeren. Diese weist einen oder mehrere Polymerisationsreaktoren auf, die dafür eingerichtet sind, die Olefinmonomere einem oder mehreren Polymerisationsschritten zu unterwerfen und dabei einen Teil der Olefinmonomere katalytisch zu dem Polyolefin umzusetzen. Es sind ferner Mittel bereitgestellt, die dafür eingerichtet sind, die Olefinmonomere, die in dem oder den Polymerisationsschritten nicht umgesetzt werden, zumindest zu einem Teil in einen oder mehrere gasförmige, monomerhaltige Abströme zu überführen, der oder die zudem eine oder mehrere aluminiumorganische Verbindungen enthalten, bei der oder denen es sich um einen oder mehrere in dem oder den Polymerisationsschritten

verwendete Cokatalysatoren und/oder eine oder mehrere aus dem oder den Cokatalysatoren gebildete Verbindungen handelt. Erfindungsgemäß sind Mittel vorgesehen, die dafür eingerichtet sind, den oder die gasförmigen, monomerhaltigen Abströme stromab eines oder mehrerer Olefinsyntheseschritte mit einem unter Verwendung eines Produktgemischs des oder der Olefinsyntheseschritte gebildeten Rohgasgemisch in Kontakt zu bringen und zusammen mit dem Rohgasgemisch einer Laugenwäsche zu unterwerfen. Die erfindungsgemäße Vorrichtung profitiert von den oben erläuterten Vorteilen, auf die daher ausdrücklich verwiesen wird.

Eine entsprechende Anlage weist vorteilhafterweise Mittel auf, die sie zur Durchführung eines Verfahrens in den oben erläuterten Ausführungsformen befähigen.

Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen näher erläutert, welche bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung zeigen.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Figur 1 zeigt ein Verfahren gemäß einer Ausführungsform der Erfindung in Form eines schematischen Ablaufplans.

Figur 2 veranschaulicht Details des in Figur 1 gezeigten Verfahrens in Form eines schematischen Prozessflussdiagramms.

In den Figuren sind einander entsprechende Elemente mit identischen Bezugszeichen angegeben und werden der Übersichtlichkeit halber nicht wiederholt erläutert. In sämtlichen Figuren sind Verfahrensschritte und Vorrichtungen mit Zahlen, Stoffströme hingegen mit Klein- oder Großbuchstaben bezeichnet.

Ausführungsformen der Erfindung

Figur 1 veranschaulicht ein Verfahren gemäß einer Ausführungsform der Erfindung in Form eines schematischen Ablaufplans. Das Verfahren ist insgesamt mit 100 bezeichnet. Das Verfahren 100 umfasst die Schritte 11 bis 14 zur Herstellung eines Polyolefins und die Schritte 21 bis 28 zur Herstellung von Olefinen.

Die Verfahrensschritte 21 bis 28 zur Herstellung der Olefine sind dabei für ein Dampfspaltverfahren typisch, wie es oben erläutert wurde. Wie erwähnt, eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren jedoch für sämtliche Olefinsynthesen, in denen ein entsprechendes Produktgemisch oder ein aus dem Produktgemisch erhaltener Rohgasgemisch einer Laugenwäsche unterworfen wird.

In der in Figur 1 veranschaulichten Ausführungsform des Verfahrens 100 wird ein Strom a, der Olefinmonomere, beispielsweise Ethylen und/oder Propylen, enthält, einem Aufbereitungs- und/oder Konditionierungsschritt 11 unterworfen. In dem Aufbereitungs- und/oder Konditionierungsschritt 11 kann beispielsweise der Strom a auf einen geeigneten Druck gebracht, gereinigt und/oder temperiert werden. Der Aufbereitungs- und/oder Konditionierungsschritt 11 kann auch entfallen.

Ein auf diese Weise erhaltener Strom, nun mit c bezeichnet, wird einem oder mehreren Polymerisationsschritten 13 in einem entsprechenden Reaktor zugeführt. Dem oder den Polymerisationsschritten 13 wird ferner ein Strom d unterworfen, der beispielsweise für die Polymerisation erforderliche Zusatz- und/oder Hilfsstoffe, beispielsweise eine oder mehrere aluminiumorganische Verbindungen, die in dem oder den Polymerisationsschritten 13 als Cokatalysatoren eingesetzt werden, enthalten kann. Anstelle eines einzelnen Stroms d können auch mehrere entsprechender Ströme eingesetzt werden, die unterschiedliche Zusatz- und/oder Hilfsstoffe enthalten können. Der Strom d (oder mehrere entsprechender Ströme) können, entsprechend dem Aufbereitungs- und/oder Konditionierungsschritt 11, einem entsprechenden Aufbereitungs- und/oder Konditionierungsschritt 12 unterworfen und dabei aus einem Einsatzstrom b (oder mehreren Einsatzströmen) gebildet werden. Auch der Aufbereitungs- und/oder Konditionierungsschritt 12 kann entfallen.

In dem oder den Polymerisationsschritten 13 wird, je nach Polymerisationsausbeute, ein Teil der in Form des Stroms c zugeführten Olefinmonomere zu einem Polyolefin umgesetzt. Das Verfahren eignet sich in gleicher Weise zur Erzeugung von Homo- und Heteropolymeren. In dem oder den Polymerisationsschritten 13 wird ein Strom e erhalten, der das entsprechende Polyolefin, beispielsweise flüssig und/oder in Form eines Granulats, enthält.

Der Strom e wird einem Entgasungs- bzw. Gasspülschritt 14 zugeführt und dort weitgehend oder vollständig von noch enthaltenen Monomeren und anderen kurzkettigen Kohlenwasserstoffen befreit. Entsprechende Verbindungen können auch bereits aus dem Polymerisationsschritt 13, wie mit Strom g veranschaulicht, erhalten werden, indem sie beispielsweise aus einem Reaktor abgezogen werden. In dem Entgasungsschritt 14, jedoch auch bereits in dem Polymerisationsschritt 13, kann ein Austreibgasstrom i, beispielsweise Stickstoff, eingesetzt werden, mit dem das Polyolefin um- bzw. durchspült wird. Auf diese Weise werden die Olefinmonomere, jedoch auch weitere, in dem Strom e enthaltenen Verbindungen, beispielsweise kurzkettige Paraffine, die in dem oder den Polymerisationsschritten 13 gebildet werden, in einen gasförmigen Strom g und/oder h überführt. Sowohl in dem Strom g als auch in dem Strom h, die hier jeweils als "monomerhaltige Abströme" bezeichnet werden, finden sich neben den Monomeren und gegebenenfalls kurzkettigen Kohlenwasserstoffen sowie dem Austreibgas des Stroms i, beispielsweise Stickstoff, wie erwähnt, auch Anteile eines in dem oder den Polymerisationsschritten 13 eingesetzten Cokatalysators. Sie eignen daher nicht zur direkten Zuführung zu Verfahrensschritten, in denen Wasser bei neutralem pH-Wert eingesetzt wird, da, wie erwähnt, hierbei eine Gel- oder Feststoffbildung zu erwarten ist. Der oder die monomerhaltigen Abströme g und/oder h können auch zu einem Sammelstrom k vereinigt werden und werden gemäß der dargestellten Ausführungsform einer Laugenwäsche 26 zugeführt.

In dem oder den Verfahrensschritten 21 bis 28 zur Herstellung von Olefinen wird ein Strom l, typischerweise zusammen mit wenigstens einem rückgeführten Strom y, einem oder mehreren Olefinsyntheseschritten 21 unterworfen. In dem oder den Olefinsyntheseschritten 21, die im dargestellten Beispiel in einem oder mehreren Spaltöfen durchgeführt werden wird ferner ein Dampfstrom m eingesetzt. Wie erwähnt eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren auch für andere Olefinsynthesen, bei denen ein Olefinsyntheseschritt 21 katalytisch betrieben wird und ggf. kein Dampfstrom m eingesetzt wird. In dem oder den Olefinsyntheseschritten wird ein Produktgemisch erhalten, wie mit dem Strom n veranschaulicht.

Das Produktgemisch n, im Falle eines Dampfspaltverfahrens ein sogenanntes Spaltgas, wird einem oder mehreren Aufbereitungsschritten 22, 23 zugeführt. Beispielsweise wird der Strom n zunächst in einem Kühlschritt 22, beispielsweise

mittels eines Linearkühlers und/oder unter Verwendung von sogenanntem Quenchöl, gekühlt, wodurch ein Strom o erhalten wird. Bereits in dem Kühschritt 22 kann, wie nicht gesondert veranschaulicht, ein Strom höhermolekularer Verbindungen abgetrennt werden. Der Strom o kann anschließend beispielsweise einer Wasserwäsche 23 unterworfen werden, indem der Strom o einem Wasserstrom entgegenschickt wird. Mittels dieses Wasserstroms wird der Strom o weiter gekühlt und höhermolekulare Verbindungen in dem Strom o können ausgewaschen werden, beispielsweise Pyrolysebenzin und weitere Verbindungen. In der Wasserwäsche 23 kann ein Wasserstrom q anfallen, der in eine Dampferzeugung 24 geführt wird. In der Dampferzeugung 24 wird der erwähnte Dampfstrom m erhalten.

Ein in der Wasserwäsche erhaltener Strom p kann nun einem Verdichtungsschritt 25 unterworfen werden. Im hier verwendeten Sprachgebrauch werden, wie erwähnt, aus einem Produktgemisch des Stroms n in beliebiger Weise gebildete Ströme, so auch der Strom p, als "Rohgasgemische" bezeichnet. Der Verdichtungsschritt 25 kann beispielsweise unter Verwendung eines mehrstufigen Verdichters durchgeführt werden, dem auf unterschiedlichen Druckstufen Fluidströme zugeführt und entnommen werden können. Zu Details sei auf den zuvor erwähnten Artikel "Ethylene" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry verwiesen. Beispielsweise kann dem Verdichtungsschritt 25 auf einem geeigneten Druck ein Strom r entnommen werden, bei dem es sich im Sprachgebrauch dieser Anmeldung ebenfalls um einen Rohgasgemisch des oder der Olefinsyntheseschritte 21 handelt.

Der Strom r wird einer Laugenwäsche 26 unterworfen, die in Figur 2 im Detail veranschaulicht ist. Die Laugenwäsche dient dazu, sogenannte Sauergase, insbesondere Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid, aus dem Fluid des Stroms r auszuwaschen. Gemäß der in Figur 1 veranschaulichten Ausführungsform der Erfindung werden der Laugenwäsche 26 zugleich die monomerhaltigen Abströme g, h bzw. ein aus diesen gebildeter Sammelstrom zugeführt, wie ebenfalls in der Figur 2 im Detail veranschaulicht. In der Laugenwäsche wird bzw. werden gemäß der hier veranschaulichten Ausführungsform der Erfindung neben den erwähnten Sauergasen auch die in dem oder den monomerhaltigen Abströmen g, h, bzw. in dem Sammelstrom k, enthaltene(n) aluminiumorganische(n) Verbindung(en) ausgewaschen.

Ein auf diese Weise mittels der Laugenwäsche aufbereiteter Strom, in Figur 1 mit s bezeichnet, wird dem Verdichtungsschritt 25 bzw. einem in dem Verdichtungsschritt 25 eingesetzten Verdichter, auf einer geeigneten Druckstufe wieder zugeführt und dort weiter verdichtet. In dem Verdichtungsschritt 25 kann neben einem Strom u, der beispielsweise einem Trocknungsschritt 27 zugeführt wird, ferner ein Strom t (Kondensat) aus höhermolekularen Verbindungen erhalten werden. Ein mittels des Trocknungsschritts 27 erhaltener Strom, nun mit v bezeichnet, kann einer Trennung 28 zugeführt werden, in dem die in dem Strom v enthaltenen Verbindungen in unterschiedliche Fraktionen bzw. entsprechende Ströme w, x und/oder y übergehen. Die Trennung 28 kann in beliebiger Weise durchgeführt werden. Zumindest ein Teil der in der Trennung 28 gebildeten Fraktionen bzw. Ströme kann, wie hier mit Strom y veranschaulicht, in den oder die Olefinsyntheseschritte 21 zurückgeführt werden. Insbesondere handelt es sich hierbei beispielsweise um gesättigte Kohlenwasserstoffe, die sich für eine Polymerisation nicht eignen. Je nach Bedarf können weitere Fraktionen, beispielsweise Aromaten, wie hier mit Strom w veranschaulicht, aus dem Verfahren ausgeführt werden.

Ein hier mit x bezeichneter Strom enthält beispielsweise Ethylen und/oder Propylen und kann als der Einsatzstrom a dem oder den Aufbereitungs- und/oder Konditionierungsschritten 11 stromauf des oder der Polymerisationsschritte 13 unterworfen werden. Es versteht sich, dass die Ströme x und a auch entkoppelt sein können, so dass beispielsweise in der Trennung 28 anfallendes Monomer zwischengespeichert werden kann, bzw. der Schritt a nicht oder nicht ausschließlich aus den in den Strom x enthaltenen Verbindungen bestehen muss. Auch kann der Strom x auch nur teilweise in einen Einsatzstrom a überführt werden, wobei ein Teilstrom von x dann anderweitig verwertet wird.

Wie erwähnt, veranschaulicht die Figur 2 Details der Laugenwäsche 26. Zentrale Komponente einer in der Laugenwäsche 26 eingesetzten Vorrichtung ist eine Waschsäule 261, die hier mit vier Abschnitten veranschaulicht ist. Die Abschnitte sind nicht gesondert bezeichnet. Die Abschnitte sind mittels ebenfalls nicht gesondert bezeichneter Flüssigkeitssperrböden voneinander getrennt. Der unterste Abschnitt der Waschsäule 261 ist üblicherweise mit einer Trennwand versehen, die eine Trennung von rückzuführender Waschlauge und Ablauge ermöglicht. Waschlauge und Ablauge weisen zwar eine vergleichbare Zusammensetzung auf, die Trennwand ermöglicht es

jedoch, eine aufschwimmende organische Phase abzutrennen und bevorzugt in die Ablauge zu leiten.

In der Waschsäule 261 kommt ein basisches Waschmedium zum Einsatz, das jeweils mittels Pumpen 262 in Form der mit A bezeichneten Ströme in einen oberen Bereich der drei unteren Abschnitte der Waschsäule 261 aufgegeben und oberhalb des jeweiligen Flüssigkeitssperrbodens abgezogen wird. Im obersten Abschnitt der Waschsäule 261 kann ein Wasserstrom B, der ebenfalls mittels einer entsprechenden Pumpe 263 bereitgestellt wird, zum Einsatz kommen. Ein Frischwasserstrom ist in Form des Stroms E, ein Abwasserstrom in Form des Stroms F veranschaulicht. Durch eine geeignete Einstellung der Ströme E und F kann stets sichergestellt werden, dass der Strom B eine ausreichende Waschkapazität aufweist. Frisches Waschmedium kann in Form der Ströme C und D zugeführt und beispielsweise in einem Speichertank 264 zwischengespeichert werden.

Wie in Figur 2 veranschaulicht, wird der, entsprechend Figur 1 mit r bezeichnete, teilweise in dem Verdichtungsschritt 25 verdichtete Rohgasgemisch mittels eines Wärmetauschers 265 temperiert. Stromauf und/oder stromab des Wärmetauschers 265 kann der Strom r mit dem oder den monomerhaltigen Abströmen g, h bzw. einem entsprechenden Sammelstrom k vereinigt werden, wodurch ein hier mit G bezeichneter Strom gebildet wird. Es sei zu verstehen gegeben, dass sämtliche der in Figur 2 mit g, h bezeichneten Ströme jeweils alternative Einspeisestellen für gasförmige, monomerhaltige Abströme veranschaulichen. So kann oder können ein oder mehrere monomerhaltige Abströme auch direkt in die Waschsäule 261 eingespeist werden, beispielsweise unterhalb der Einspeisestelle des Stroms r bzw. des Stroms G. Je nach erforderlicher Auswaschung kann auch eine Einspeisung in einen oberhalb liegenden Säulenabschnitt erfolgen.

Durch die Laugenwäsche mittels der Ströme A und der abschließenden Wasserwäsche mittels des Stroms B kann am Kopf der Waschsäule 261 ein Strom H abgezogen werden, der frei oder weitgehend frei von störenden Verbindungen wie den erwähnten sogenannten Sauergasen, aber auch von der oder den aluminiumorganischen Verbindungen, ist. Ein entsprechender Strom H kann mittels eines Wärmetauschers 266 temperiert und, in Form des Stroms s, wie zu Figur 1 erläutert, weiterbehandelt werden.

Aus dem Sumpf des untersten Abschnitts der Waschsäule 261 kann ein Abstrom I abgeführt werden, der unter anderem auch ölartige Verbindungen enthalten kann. Diese können in einem Ölabscheider 267 in Form eines Stroms K ausgeführt werden. Der verbleibende Strom, hier mit L bezeichnet, kann über ein Entspannungsventil 268 entspannt und in einen Entgasungsbehälter 269 überführt werden. In dem Entgasungsbehälter 269 können flüchtige Verbindungen in die Gasphase überführt und in Form des Stroms M abgezogen werden. Entgaste Ablauge kann in Form des Stroms N abgeführt werden und wird typischerweise einer Entsorgung zugeführt.

Patentansprüche

1. Verfahren (100) zur Herstellung eines Polyolefins aus Olefinmonomeren, bei dem die Olefinmonomere einem oder mehreren Polymerisationsschritten (13) unterworfen werden, in dem oder denen ein Teil der Olefinmonomere katalytisch zu dem Polyolefin umgesetzt wird, wobei die Olefinmonomere, die in dem oder den Polymerisationsschritten (13) nicht umgesetzt werden, zumindest zu einem Teil in einen oder mehrere gasförmige, monomerhaltige Abströme (g, h) überführt werden, der oder die zudem eine oder mehrere aluminiumorganische Verbindungen enthalten, bei der oder denen es sich um einen oder mehrere in dem oder den Polymerisationsschritten (13) verwendete Cokatalysatoren und/oder eine oder mehrere aus dem oder den Cokatalysatoren gebildete Verbindungen handelt, **dadurch gekennzeichnet**, dass der oder die gasförmigen, monomerhaltigen Abströme (g, h) stromab eines oder mehrerer Olefinsyntheseschritte (21) mit einem unter Verwendung eines Produktgemischs des oder der Olefinsyntheseschritte (21) gebildeten Rohgasgemisch (p, r) in Kontakt gebracht und zusammen mit dem Rohgasgemisch (p, r) einer Laugenwäsche (26) unterworfen werden.
2. Verfahren (100) nach Anspruch 1, bei dem der oder die gasförmigen, monomerhaltigen Abströme (g, h) stromab eines oder mehrerer Aufbereitungsschritte (22, 23), dem oder denen das Produktgemisch des oder der Olefinsyntheseschritte (21) bei der Bildung des Rohgasgemischs (p, r) unterworfen wird, mit dem Rohgasgemisch (r) vereinigt wird.
3. Verfahren (100) nach Anspruch 2, bei dem der oder die Aufbereitungsschritte eine Kühlung (22) und/oder eine Wasserwäsche (23) umfassen.
4. Verfahren (100) nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem in der Laugenwäsche (26) eine oder mehrere Waschsäulen (261) eingesetzt werden, und bei dem der oder die gasförmigen, monomerhaltigen Abströme (g, h) in oder stromauf der einen oder der mehreren Waschsäulen (261) mit dem Rohgasgemisch (p, r) in Kontakt gebracht werden.

5. Verfahren (100) nach Anspruch 4, bei dem eine oder mehrere Waschsäulen (261) eingesetzt werden, die voneinander durch Flüssigkeitssperrböden getrennte Abschnitte aufweisen, wobei die Anzahl der Abschnitte zwei bis fünf, insbesondere zwei bis drei, beträgt.
6. Verfahren (100) nach Anspruch 4 oder 5, bei dem mehrere Waschsäulen (261), die parallel und/oder in Reihe geschaltet sind, verwendet werden.
7. Verfahren (100) nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem der oder die gasförmigen, monomerhaltigen Abströme (g, h) und der Rohgasgemisch (p, r) in der Laugenwäsche (26) mit einem alkalischen Waschmedium in Kontakt gebracht werden, wobei das alkalische Waschmedium Natriumhydroxid in einem Gehalt von 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 6 Gew.-% enthält.
8. Verfahren (100) nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die eine oder die mehreren aluminiumorganischen Verbindungen in dem oder den gasförmigen, monomerhaltigen Abströmen (g, h) in einem Gehalt von bis zu 5 Gew.-%, insbesondere bis zu 2,5 Gew.-%, insbesondere bis zu 1,25 Gew.-%, insbesondere bis zu 0,5 Gew.-%, insbesondere bis zu 1000 Gew.-ppm auf Basis des enthaltenen Aluminiums enthalten sind.
9. Verfahren (100) nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem der oder die gasförmigen, monomerhaltigen Abströme (g, h) die eine oder die mehreren aluminiumorganischen Verbindungen in Form wenigstens eines Aluminiumalkyls und/oder in Form wenigstens eines Methylaluminoxans und/oder in Form wenigstens einer halogenierten Aluminiumverbindung mit der Summenformel $\text{AlR}_1\text{R}_2\text{X}_1$ und/oder $\text{AlR}_1\text{X}_1\text{X}_2$, wobei R1 und R2 für verzweigte oder unverzweigte C1-C12-Alkylketten und X1 und X2 für ein Halogenatom stehen, insbesondere Triethylaluminium, und/oder in Form wenigstens einer aus den genannten Verbindungen gebildeter Verbindungen enthalten.
10. Verfahren (100) nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem in der Laugenwäsche (26) ein an der einen oder den mehreren aluminiumorganischen Verbindungen abgereicherter oder von diesen freier, kohlenwasserstoffhaltiger

Waschabstrom (u) erhalten wird, und bei dem in dem Waschabstrom (u) enthaltene Kohlenwasserstoffe einem oder mehreren Trennschritten (26) zugeführt werden, wobei in dem oder den Trennschritten eine oder mehrere olefinreiche Fraktionen (x) erhalten werden.

11. Verfahren (100) nach Anspruch 10, bei dem die Olefinmonomere, die dem oder den Polymerisationsschritten (13) unterworfen werden, zumindest teilweise unter Verwendung der einen oder der mehreren olefinreichen Fraktionen (x) bereitgestellt werden.
12. Verfahren (100) nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem der oder die Olefinsyntheseschritte (21) zumindest einen thermischen und/oder katalytischen Spaltschritt und/oder zumindest einen Schritt zur Dehydrierung von Alkanen und/oder zumindest einen Schritt zur oxidativen Kopplung von Methan umfassen.
13. Vorrichtung zur Herstellung eines Polyolefins aus Olefinmonomeren, mit einem oder mehreren Polymerisationsreaktoren, die dafür eingerichtet sind, die Olefinmonomere einem oder mehreren Polymerisationsschritten (13) zu unterwerfen und in hierbei einen Teil der Olefinmonomere katalytisch zu dem Polyolefin umzusetzen, und mit Mitteln, die dafür eingerichtet sind, die Olefinmonomere, die in dem oder den Polymerisationsschritten (13) nicht umgesetzt werden, zumindest zu einem Teil in einen oder mehrere gasförmige, monomerhaltige Abströme (g, h) zu überführen, der oder die zudem eine oder mehrere aluminiumorganische Verbindungen enthalten, bei der oder denen es sich um einen oder mehrere in dem oder den Polymerisationsschritten (13) verwendete Cokatalysatoren und/oder eine oder mehrere aus dem oder den Cokatalysatoren gebildete Verbindungen handelt, **gekennzeichnet durch** Mittel, die dafür eingerichtet sind, den oder die gasförmigen, monomerhaltigen Abströme (g, h) stromab eines oder mehrerer Olefinsyntheseschritte (21) mit einem unter Verwendung eines Produktgemischs des oder der Olefinsyntheseschritte (21) gebildeten Rohgasgemisch (p, r) in Kontakt zu bringen und zusammen mit dem Rohgasgemisch (p, r) einer Laugenwäsche (26) zu unterwerfen.

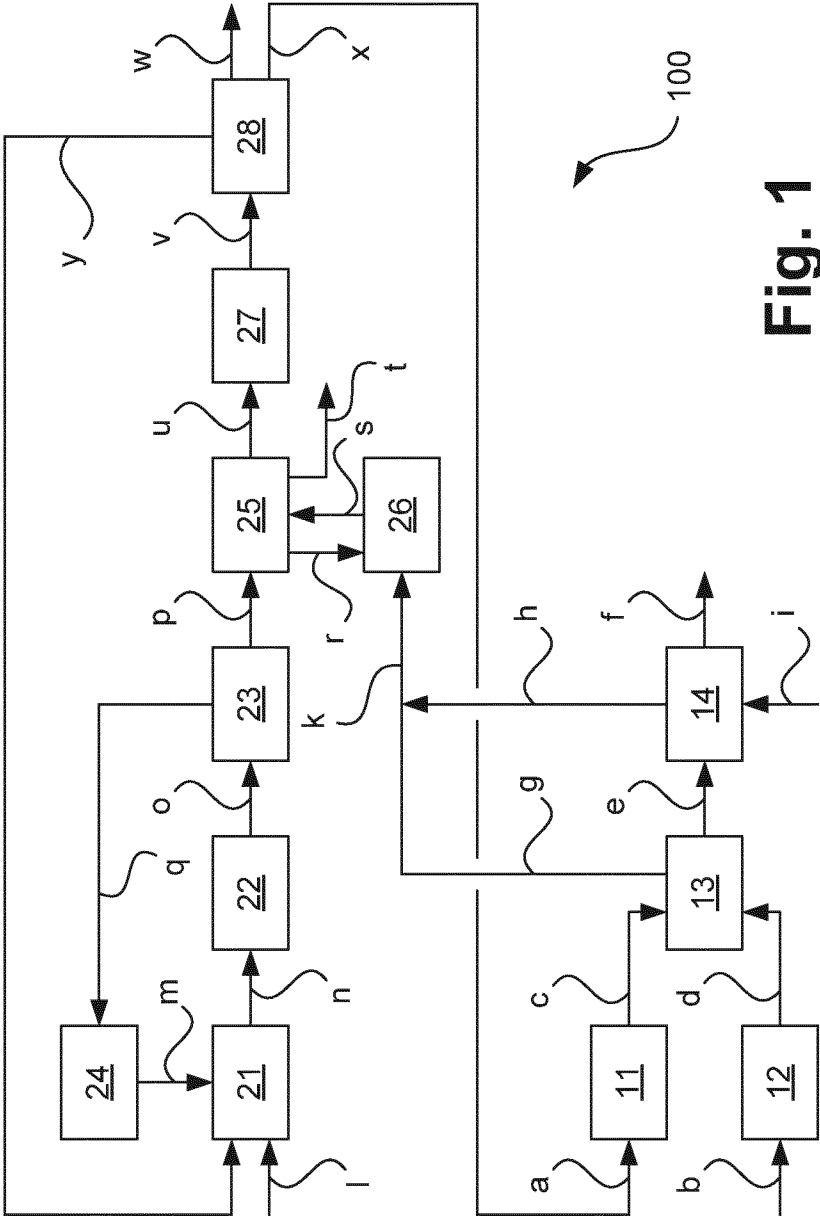


Fig. 1

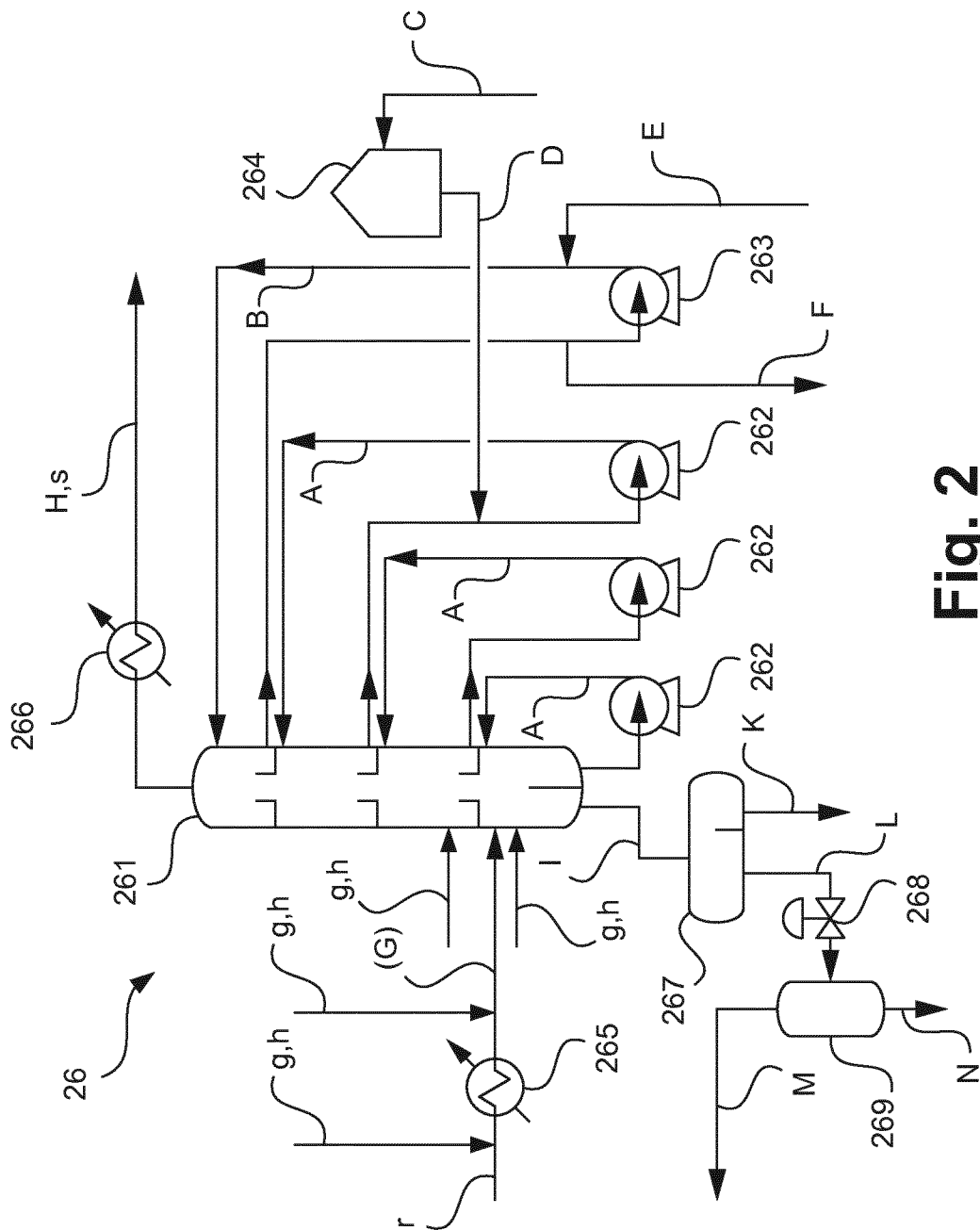


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/058156

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F2/34 B01J19/24 C08F6/02
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2 336 202 A1 (INEOS USA LLC [US]) 22 June 2011 (2011-06-22) cited in the application the whole document -----	1-13
A	WO 94/26792 A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC [US]) 24 November 1994 (1994-11-24) the whole document -----	1-13
A	DE 10 2006 061076 A1 (LINDE AG [DE]; BASELL POLYOLEFINE GMBH [DE]) 26 June 2008 (2008-06-26) the whole document -----	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 June 2016

Date of mailing of the international search report

05/07/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lux, Rudolf

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/058156

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 2336202	A1	22-06-2011	CN 102153682 A	17-08-2011
			EP 2336202 A1	22-06-2011
			US 2011152476 A1	23-06-2011

WO 9426792	A1	24-11-1994	AU 7019594 A	12-12-1994
			CA 2163210 A1	24-11-1994
			DE 69403912 D1	24-07-1997
			DE 69403912 T2	16-10-1997
			EP 0703929 A1	03-04-1996
			US 5371053 A	06-12-1994
			WO 9426792 A1	24-11-1994

DE 102006061076 A1	26-06-2008	AT 486830 T	15-11-2010	
		DE 102006061076 A1	26-06-2008	
		EP 2094629 A1	02-09-2009	
		PT 2094629 E	27-01-2011	
		WO 2008080500 A1	10-07-2008	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08F2/34 B01J19/24 C08F6/02
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08F B01J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 2 336 202 A1 (INEOS USA LLC [US]) 22. Juni 2011 (2011-06-22) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-13
A	----- WO 94/26792 A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC [US]) 24. November 1994 (1994-11-24) das ganze Dokument	1-13
A	----- DE 10 2006 061076 A1 (LINDE AG [DE]; BASELL POLYOLEFINE GMBH [DE]) 26. Juni 2008 (2008-06-26) das ganze Dokument	1-13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,
aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach
dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-
scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer
anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden
soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie
ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach
dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum
oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der
Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der
Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden
Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung
kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf
erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung
kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet
werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren
Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und
diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Juni 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/07/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lux, Rudolf

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/058156

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2336202	A1	22-06-2011	CN 102153682 A 17-08-2011
			EP 2336202 A1 22-06-2011
			US 2011152476 A1 23-06-2011

WO 9426792	A1	24-11-1994	AU 7019594 A 12-12-1994
			CA 2163210 A1 24-11-1994
			DE 69403912 D1 24-07-1997
			DE 69403912 T2 16-10-1997
			EP 0703929 A1 03-04-1996
			US 5371053 A 06-12-1994
			WO 9426792 A1 24-11-1994

DE 102006061076 A1	26-06-2008	AT 486830 T 15-11-2010	
		DE 102006061076 A1 26-06-2008	
		EP 2094629 A1 02-09-2009	
		PT 2094629 E 27-01-2011	
		WO 2008080500 A1 10-07-2008	
