

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 957 589**

51 Int. Cl.:

C08F 6/00 (2006.01)
B01J 8/00 (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)
C08F 2/01 (2006.01)
C08F 2/06 (2006.01)
C07C 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2013** **E 21150409 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2023** **EP 3838930**

54 Título: **Procedimiento de polimerización**

30 Prioridad:

16.03.2012 EP 12159940
16.03.2012 EP 12159942
16.03.2012 EP 12159944

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.01.2024

73 Titular/es:

INEOS EUROPE AG (100.0%)
Avenue des Uttins, 3
1180 Rolle (Vaud), CH

72 Inventor/es:

MARISSAL, DANIEL;
VAN BREUSEGHEM, PHILIP y
WALWORTH, BRENT R

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 957 589 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de polimerización

La presente invención se refiere a un procedimiento de polimerización.

5 Es bien conocida la producción de polvo de polímero mediante reacciones de polimerización de monómeros en presencia de catalizadores. Por ejemplo, los procedimientos son conocidos y operados comercialmente de modo amplio utilizando reactores de lecho fluidizado y reactores de fase de suspensión.

10 En un procedimiento de polimerización en suspensión, la polimerización se lleva a cabo en un tanque agitado o, preferiblemente, en un reactor de circuito continuo en el que se hace circular una suspensión de partículas de polímero en un medio líquido que comprende un diluyente de hidrocarburo. Durante el curso de la polimerización, se genera polímero fresco mediante la polimerización catalítica del monómero y el producto polimérico se retira del reactor retirando una porción de la suspensión.

En un sistema de reactor único, la suspensión extraída del reactor se trata para separar las partículas de polímero del diluyente de hidrocarburo y otros componentes, tales como monómeros sin reaccionar, que generalmente se desean reciclar al reactor.

15 También se conoce el procedimiento en el que se forma polímero en dos reactores en serie. Los reactores separados se pueden operar para producir el mismo producto en cada reactor, pero son operados del modo más ventajoso para producir diferentes productos en cada reactor, en particular para hacer productos de polímero bimodal.

20 En un procedimiento de este tipo, el polímero se produce en el primer reactor, se extrae en forma de suspensión y se pasa a un segundo reactor donde tiene lugar la producción adicional de polímero. La suspensión de polímero extraída del reactor posterior se trata para separar los sólidos de polímero del diluyente y los reactantes sin reaccionar, que generalmente se desea reciclar al procedimiento.

25 En un procedimiento de separación típico, que también se usa generalmente para sistemas de reactor único, la suspensión extraída se calienta y se pasa a una primera etapa de separación en la que la mayoría del diluyente y los monómeros y comonómeros sin reaccionar se separan de los sólidos del polímero como un gas (gas flash o evaporación instantánea) a una presión relativamente alta de modo que el gas se pueda condensar sin compresión y reciclar. Esto se conoce comúnmente como una "etapa instantánea".

30 Los sólidos restantes y el diluyente residual se envían luego a una segunda etapa de separación, que puede ser un tanque de evaporación instantánea adicional o puede ser una columna de lavado donde los sólidos se ponen en contacto con un gas de lavado, como nitrógeno, para retirar el diluyente residual, los monómeros y comonómeros. La segunda etapa de separación es normalmente a una presión más baja, y el diluyente, el monómero sin reaccionar y cualquier comonómero separado en el segundo separador necesitan separarse de cualquier gas de lavado y normalmente necesitan ser comprimidos antes de reciclarlos.

Por tanto, el procedimiento de polimerización global generalmente incluye sistemas de recuperación tanto de alta presión como de baja presión para la recuperación y reciclado de diluyente, monómeros y comonómeros.

35 Los sólidos poliméricos pueden llevarse a un tratamiento adicional, tal como mezcla o granulación, o al almacenamiento.

40 El documento WO 2006/015807 divulga un procedimiento de polimerización en el que la corriente de gas recuperada del diluyente de evaporación instantánea y el monómero sin reaccionar de una suspensión de sólidos poliméricos se pasa a un fraccionador. También se describe la aplicación del fraccionador a un procedimiento que comprende dos reactores de circuito de polimerización operados en serie. En particular, con respecto a la Figura 3, se describe un procedimiento en el que el fraccionador se usa para tratar tanto el gas de evaporación instantánea del segundo reactor en serie, como también el gas separado del efluente entre los dos reactores.

45 Ahora se ha encontrado un procedimiento mejorado para el funcionamiento de un reactor de polimerización en el que el gas recuperado del efluente que sale de un reactor se pone en contacto con una corriente de alimentación al mismo reactor.

50 Por tanto, en un primer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la polimerización de monómero en un reactor, cuyo procedimiento comprende poner en contacto una primera corriente que comprende vapor derivado del efluente extraído del reactor con una corriente de alimentación al reactor, comprendiendo dicha primera corriente la mayoría de los componentes vaporizados del medio líquido en el efluente extraído del reactor, y en el que al menos el 80% en peso de la primera corriente está en forma de vapor cuando se pone en contacto con la corriente de alimentación.

El contacto puede tener lugar en cualquier recipiente de contacto adecuado.

La corriente de alimentación puede ser cualquier corriente que comprenda uno o más componentes que se alimentarán al reactor.

La corriente de alimentación está generalmente en forma líquida.

5 Más preferiblemente, el procedimiento puede comprender primero y segundo reactores conectados en serie, y la corriente de alimentación al segundo reactor comprende efluente derivado del primer reactor, y se pone en contacto con una primera corriente que comprende vapor derivado del efluente extraído del segundo reactor. y la presente invención se ilustrará a continuación con respecto a esta opción.

10 Como ejemplo, un procedimiento de polimerización en suspensión produce un efluente de un segundo reactor en forma de suspensión de sólidos poliméricos en un medio líquido que comprende diluyente. Esta corriente generalmente se trata para vaporizar los componentes del medio líquido, que luego se separan de los sólidos del polímero. La primera corriente es preferiblemente al menos una porción de esta corriente separada, más preferiblemente una mayoría, aún más preferiblemente al menos 80% en peso, y del modo preferible esencialmente la totalidad de esta corriente separada.

15 Se prefiere que la primera corriente pase desde su fuente, por ejemplo, un tanque de evaporación instantánea u otro medio para separar el medio vaporizado de los sólidos poliméricos/resto del efluente, a la etapa de contacto sin ninguna compresión.

Al menos 80% en peso de la primera corriente está en forma de vapor cuando se pone en contacto con la corriente de alimentación en este primer aspecto.

20 En particular, el calor aplicado para vaporizar el medio líquido en el efluente extraído del segundo reactor y que, por tanto, está presente como calor en la primera corriente, se puede utilizar eficazmente para minimizar o evitar cualquier requisito de entrada de calor adicional en el contactor. Por el contrario, si la primera corriente se enfría significativamente antes del contactor, como sería necesario para que se condensen cantidades significativas de vapor, entonces se pierde algo de ese calor utilizable. En algunas circunstancias, puede ser necesario aplicar calor adicional en el contactor o en la corriente de alimentación. Por lo tanto, se prefiere que se evite o al menos se minimice el enfriamiento de la primera corriente antes de la entrada en el contactor.

25 Más preferiblemente, la primera corriente se hace pasar directamente desde su fuente, por ejemplo, un tanque de evaporación instantánea u otro medio para separar el medio vaporizado de los sólidos poliméricos/resto del efluente, a la etapa de contacto con la corriente de alimentación al segundo reactor. Por "directamente" se entiende sin tratamiento intermedio, tal como enfriamiento o tratamiento directo o indirecto para separar ciertos componentes, tales como finos.

30 De manera más general, y aunque se prefiere que el enfriamiento de la primera corriente antes de la entrada en el contactor se evite o al menos se minimice en el primer aspecto, no obstante, una parte de la primera corriente puede condensarse antes de entrar en contacto con la corriente de alimentación. También es posible que la primera corriente pueda contener pequeñas cantidades de sólidos. Por ejemplo, mientras que el diluyente vaporizado deba separarse de la mayor parte de los sólidos poliméricos antes de ser utilizados como la primera corriente, es posible que el vapor pueda contener sólidos arrastrados, generalmente denominados "finos". Una ventaja particular de la presente invención es que estos sólidos arrastrados no necesitan ser extraídos del diluyente vaporizado/primer corriente antes de la puesta en contacto de la primera corriente con la corriente de alimentación al segundo reactor, como se describe más adelante.

35 La presión a la que se separa la primera corriente del polímero extraído del segundo reactor es preferiblemente igual o superior a la presión a la que se pone en contacto con la corriente de alimentación del segundo reactor. Por tanto, la corriente puede pasar a la etapa de contacto sin compresión.

40 Mediante el procedimiento de la presente invención, al menos parte de la primera corriente puede reciclarse al segundo reactor sin compresión y/o al menos parte de la primera corriente puede reciclarse al segundo reactor sin enfriamiento indirecto.

45 "Enfriamiento indirecto", como se usa en este documento, significa el uso de un medio de enfriamiento donde el medio a enfriar y el medio de enfriamiento no se mezclan físicamente. Como se usa en este documento, "enfriamiento indirecto" requiere el uso deliberado de un medio de enfriamiento y excluye una pérdida más general de calor al entorno de las tuberías y otros equipos. Las tuberías y el equipo pueden desfasarse para reducir tales pérdidas de calor.

50 Normalmente, el enfriamiento indirecto se aplica usando un medio de enfriamiento a través de las paredes de una tubería o recipiente, como en un intercambiador de calor. Al menos parte de la primera corriente se recicla preferiblemente al segundo reactor como un líquido sin compresión ni enfriamiento indirecto.

Más particularmente, al menos el 10% en peso de la primera corriente que pasa a la etapa de contacto puede reciclarse al segundo reactor en la corriente de alimentación contactada posteriormente al segundo reactor. Esto se describe más adelante.

5 La primera corriente se separa preferiblemente del polímero extraído del segundo reactor a alta presión, típicamente entre 0.7 MPa y 1.5 MPa, y preferiblemente entre 0.8 MPa y 1.2 MPa. La primera corriente preferiblemente se pone en contacto con la corriente de alimentación del segundo reactor a alta presión, típicamente entre 0.7 MPa y 1.5 MPa, y preferiblemente entre 0.8 MPa y 1.2 MPa. Preferiblemente, la presión a la que la primera corriente se pone en contacto con la corriente de alimentación al segundo reactor es aproximadamente la misma que la presión a la que la primera corriente se separa del polímero extraído del segundo reactor. Sin embargo, suele haber una pequeña
10 diferencia de presión debido a las caídas de presión inherentes en las tuberías de conexión.

El contacto generalmente da como resultado un vapor contactado posteriormente y una corriente de alimentación contactada posteriormente, y el vapor se pasa a un tratamiento adicional y la corriente de alimentación pasa al reactor.

15 Generalmente, y en un segundo aspecto reivindicado, la presente invención proporciona un procedimiento para la polimerización de monómero en al menos dos reactores operados en serie; tal procedimiento comprende poner en contacto la primera corriente que comprende vapor derivado del efuente extraído del segundo reactor con la corriente de alimentación al segundo reactor para producir una segunda corriente que comprende vapor que se pasa a un tratamiento adicional y una tercera corriente que se pasa al segundo reactor.

Al igual que con la corriente de alimentación, la tercera corriente está generalmente en forma líquida y más preferiblemente comprende una suspensión de sólidos poliméricos en un medio líquido.

20 El monómero en el procedimiento de la presente invención es preferiblemente un monómero de olefina. Para evitar cualquier duda, el término "monómero", como se usa en este documento, se refiere a la olefina que está presente en la mayor cantidad en el polímero formado, y también puede denominarse "monómero principal", mientras que el término "comonómero", como es usado en este documento, se refiere a olefinas distintas del monómero que puede estar presente. Puede estar presente más de un comonómero.

25 El monómero es preferiblemente etileno o propileno, del modo más preferible etileno. Cuando el monómero es etileno, el comonómero puede ser propileno, pero el comonómero se selecciona preferiblemente entre 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y el 1-hexeno es el más preferido. Cuando el monómero es propileno, el comonómero se selecciona preferiblemente entre etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

30 El comonómero es preferiblemente 1-hexeno. Los diluyentes preferidos que se pueden usar son hidrocarburos inertes, más preferiblemente butanos, especialmente isobutano, pentanos y mezclas de los mismos. El isobutano es el más preferido.

La presente invención se puede aplicar a un procedimiento para la polimerización de monómero en dos reactores conectados en serie.

35 Del modo más preferible, los al menos dos reactores son reactores de polimerización en circuito de suspensión que producen efluentes que comprenden una suspensión de sólidos poliméricos ("suspensión de polímero"). En esta forma de realización, se extrae una suspensión de polímero como efuente del segundo reactor, y la primera corriente se deriva del efuente al evaporar instantáneamente todo o una parte del medio líquido para formar un vapor, separándolo de los sólidos del polímero, y al usar al menos una porción del vapor separado como la primera corriente, como se indicó anteriormente.

40 La suspensión de polímero extraída del primer reactor y puesta en contacto con la primera corriente generalmente comprende polímero sólido y un medio líquido que comprende diluyente y monómero sin reaccionar. La primera corriente derivada del efuente extraído del segundo reactor generalmente comprende diluyente y monómero, y también puede comprender comonómeros, hidrógeno e impurezas, tales como alcanos y nitrógeno.

45 Con más detalle, en un tercer aspecto no reivindicado, un procedimiento para la polimerización de monómero en dos reactores de circuito de suspensión conectados en serie, y dicho procedimiento comprende:

1) Polimerizar, en un primer reactor de circuito, un monómero en presencia de un diluyente para producir una primera suspensión de polímero que comprende sólidos de polímero suspendidos en un medio líquido que comprende diluyente y monómero sin reaccionar,

50 2) Retirar una porción de la primera suspensión de polímero como primer efuente que comprende polímero sólido, diluyente y monómero sin reaccionar, y pasar dicho primer efuente a un contactor para formar un segundo efuente que comprende polímero sólido, diluyente y monómero sin reaccionar.

3) Pasar dicho segundo efuente a un segundo reactor de circuito,

4) Polimerizar, en el segundo reactor de circuito, un monómero en presencia de dicho segundo efluente, para producir una segunda suspensión de polímero que comprende sólidos de polímero suspendidos en un medio líquido que comprende diluyente y monómero sin reaccionar,

5) Retirar una porción de la segunda suspensión de polímero como un tercer efluente que comprende polímero sólido, diluyente y monómero sin reaccionar, y

6) Pasar dicho tercer efluente a una etapa de separación para separar una primera corriente,

que comprende diluyente vaporizado y monómero sin reaccionar de dichos sólidos poliméricos, caracterizado porque al menos una porción de la primera corriente se pasa al contactor donde se pone en contacto con el primer efluente para producir dicho segundo efluente y una segunda corriente que comprende diluyente vaporizado y monómero sin reaccionar.

Se ha encontrado ventajosamente que la presente invención da como resultado la transferencia de componentes de la primera corriente a la corriente de alimentación del segundo reactor. Al mismo tiempo, los componentes de la corriente de alimentación se pueden transferir a la primera corriente.

Un ejemplo son los sólidos arrastrados en la primera corriente. Los sólidos arrastrados en la primera corriente se arrastran preferentemente a la corriente del reactor y, por lo tanto, se reciclan al reactor. Dichos sólidos pueden ser catalíticamente activos y su reciclado al reactor no solo evita la pérdida de dichos componentes activos, sino que también evita que puedan reaccionar y potencialmente causar incrustaciones en el tratamiento posterior del vapor. Se pueden evitar los filtros y/o ciclones, que se utilizan a menudo para retirar los finos arrastrados del vapor, por ejemplo, los conductos aéreos de los tanques de evaporación instantánea.

La capacidad de evitar que los filtros operen en la primera corriente es particularmente ventajosa. En particular, dichos filtros pueden ser propensos a obstruirse debido a la condensación de componentes en la primera corriente a alta presión. El lavado a contracorriente de los filtros para retirar las obstrucciones en los filtros de alta presión puede ser generalmente más difícil y tiene una mayor propensión a dañar el filtro. Por lo tanto, los filtros en corrientes de alta presión pueden ser particularmente propensos a problemas operativos.

Preferiblemente, por lo tanto, la presente invención no comprende filtros o equipos de retirada de sólidos que actúen sobre la primera corriente y, en particular, se prefiere que la primera corriente pase desde su fuente, por ejemplo, a un tanque de evaporación instantánea u otros medios para separar medio vaporizado desde los sólidos poliméricos/resto del efluente, hasta la etapa de contacto sin pasar por ningún filtro. Además, la capacidad de la etapa de contacto para retirar los finos arrastrados de la primera corriente antes del tratamiento posterior de la primera corriente significa que se pueden evitar los filtros en otras partes del sistema de recuperación de alta presión. Más generalmente, por lo tanto, el procedimiento de polimerización preferiblemente no comprende filtros que operen a presiones por encima de 0.5 MPa, más preferiblemente ningún filtro que opere por encima de 0.4 MPa y del modo más preferible ningún filtro que opere por encima de 0.2 MPa.

La presente invención también puede [comprender] la retirada de componentes de la corriente de efluente de un primer reactor que se pasa a un segundo reactor, los cuales no se requieren o se requieren en cantidades más pequeñas en el segundo reactor que en el primero, y el aumento en la corriente de efluente que se pasa a los componentes del segundo reactor, los cuales se requieren o los cuales se requieren en cantidades más grandes en el segundo reactor que en el primero. En particular, se ha encontrado que el contacto del vapor separado de la suspensión que sale del segundo reactor, que puede ser inherentemente menor en los componentes no requeridos o requeridos en cantidades más pequeñas en el segundo reactor y más grandes en los componentes que se requieren o que se requieren en cantidades más grandes en el segundo reactor, da como resultado un tratamiento intermedio más favorable.

Además de los sólidos, cuando estén presentes en la primera corriente, como se indicó anteriormente, la invención puede ilustrarse con respecto a los componentes de comonómero e hidrógeno. En algunos procedimientos bimodales que operan en dos reactores de circuito en serie, se puede desear hidrógeno en el primer reactor, pero no en el segundo, o al menos la cantidad de hidrógeno deseada en el segundo reactor es menor que en el primer reactor. De manera similar, se puede desear comonómero en el segundo reactor, pero no en el primer reactor, o al menos la cantidad de comonómero requerida es mayor en el segundo reactor que en el primer reactor. Por tanto, la primera suspensión de polímero y el primer efluente también comprenden hidrógeno, y la segunda suspensión de polímero y el tercer efluente también comprenden comonómero sin reaccionar. En el "tratamiento convencional", el primer efluente puede pasar a una etapa de tratamiento intermedia en la que al menos una parte del hidrógeno se separa del primer efluente antes de su etapa al segundo reactor.

Si bien esto puede reducir significativamente el hidrógeno, puede ser difícil retirar suficiente hidrógeno de esta manera sin una reducción significativa de la presión y/o sin una pérdida significativa de diluyente o monómero con el hidrógeno (que puede pasar a la antorcha).

En el procedimiento de la presente invención se ha encontrado que el contacto de la primera corriente/vapor separado de la suspensión que sale del segundo reactor, que tiene hidrógeno relativamente reducido y comonómero

relativamente aumentado en comparación con la corriente de alimentación/primer efluente, da como resultado un aumento del hidrógeno en la segunda corriente en comparación con la primera corriente y un aumento en el comonomero en la tercera corriente/segundo efluente en comparación con la corriente de alimentación/primer efluente.

5 El "aumento" usualmente, y preferiblemente, se manifiesta como un aumento en las cantidades absolutas de dichos componentes en dichas corrientes, medidas en caudales máscicos de los componentes particulares.

10 El "aumento" normalmente se manifiesta además como un aumento en las proporciones de los componentes particulares a monómero en dichas corrientes; por ejemplo, se puede aumentar la relación de hidrógeno a etileno y la relación de comonomero a etileno. En una realización alternativa, el aumento puede manifestarse solo como un aumento en las relaciones de componentes particulares a monómero, es decir, sin el requisito de un aumento en los caudales máscicos absolutos. Por tanto, un aumento de hidrógeno en una corriente particular significa que la relación de hidrógeno a etileno aumenta, mientras que un aumento de comonomero en una corriente particular significa que aumenta la relación de comonomero a etileno.

15 Será evidente que, para mantener un equilibrio de masa en el sistema de polimerización del tercer aspecto, la mayoría de diluyente y de monómeros sin reaccionar recuperados del tercer efluente tienen que reciclarse realmente al primer reactor en lugar del segundo. Mediante el procedimiento de la presente invención, la segunda corriente, en un resultado opuesto al segundo efluente que pasa al segundo reactor, aumenta en los componentes deseados en el primer reactor y es más pobre en los componentes no deseados o deseados en menores cantidades. Por tanto, en el ejemplo de hidrógeno y comonomero dado anteriormente, la segunda corriente tiene más hidrógeno y es más pobre en comonomero que la primera corriente. Por lo tanto, esto también reduce el tratamiento posterior del vapor que se requiere antes de reciclarlo al primer reactor.

Más particularmente, más del 80%, tal como más del 90%, por ejemplo, esencialmente todo (por lo que se entiende más del 99%) del comonomero en la primera corriente antes de la puesta en contacto puede devolverse al segundo reactor a través de la corriente de alimentación al segundo reactor desde la puesta en contacto.

25 En contraste, más del 80%, tal como más del 90%, por ejemplo, esencialmente todo (por lo que se entiende más del 99%) del hidrógeno en la corriente de alimentación al segundo reactor antes de la puesta en contacto se retira de la corriente de alimentación y se pasa a un tratamiento posterior.

Por las razones anteriores, la presente invención es particularmente aplicable a procedimientos para producir productos poliméricos bimodales. La etapa de separación del tercer aspecto es preferiblemente una etapa de separación de alta presión, por ejemplo, en un sistema de recuperación de alta presión.

30 En un procedimiento de polimerización en suspensión, la presión y la temperatura en el sistema de recuperación de alta presión se seleccionan generalmente de modo que la mayoría del diluyente, monómero y comonomero se recuperan en el vapor y se pueden condensar sin compresión para reciclarlos a la reacción. Se pueden encontrar ejemplos de tales sistemas, por ejemplo, en el documento WO 2005/003188 que divulga el uso de una etapa de evaporación instantánea a presión más alta seguida de una etapa de lavado a presión más baja. Sin embargo, también se conocen procedimientos en los que la etapa de presión más baja es una etapa de evaporación instantánea en lugar de una etapa de lavado, o en los que tanto el de evaporación instantánea como de lavado se producen en una sola etapa. (Se puede observar que una etapa de lavado también se puede denominar "etapa de purga". El término "lavado" se usa en este documento para que tales etapas eviten cualquier confusión con las purgas del procedimiento, que son etapas en las que las corrientes se retiran de un procedimiento de polimerización, por ejemplo, para quemar. El término "purgar", como se usa en este documento, por lo tanto, se refiere a una corriente que se retira del procedimiento en lugar de una etapa de lavado).

Los términos "alta presión" y "baja presión" se utilizan aquí para indicar presiones relativas de diferentes sistemas de recuperación.

45 Sin embargo, en general, "alta presión", como se usa en este documento, generalmente se refiere a corrientes y etapas que están a una presión de 0.5 MPa (5 bares) y superior, y normalmente de 0.7 MPa (7 bares) y superior, y "baja presión" generalmente se refiere a corrientes y etapas que están a una presión de menos de 0.5 MPa (5 bares), normalmente menos de 0.4 MPa (4 bares).

50 Un sistema de recuperación de baja presión, en contraste con el sistema de recuperación de alta presión, conduce a componentes recuperados, tales como diluyente, monómero y comonomero, a presiones más bajas, y que generalmente necesitan compresión antes del reciclado.

55 En una realización preferida, el contacto de la primera corriente y la corriente de alimentación tiene lugar en un contactor que está configurado en asociación con un fraccionador para mejorar aún más la separación lograda. En particular, la segunda corriente recuperada del contactor se pasa a un fraccionador, del cual los componentes más pesados, incluido el comonomero, se recuperan de la base y se devuelven al contactor, mientras que los componentes más livianos, como hidrógeno y monómero, y también diluyente, se recuperan del fraccionador en forma de vapor para su posterior tratamiento y reciclaje.

Además, en un cuarto aspecto no reivindicado, se proporciona un procedimiento para la polimerización de monómero en un reactor; dicho procedimiento comprende poner en contacto una primera corriente que comprende vapor derivado del efluente extraído del reactor con una corriente de alimentación al reactor para producir una segunda corriente que comprende vapor que se pasa a un tratamiento posterior y una tercera corriente que se hace pasar al reactor, y dicho contacto tiene lugar

- 5
- a. haciendo pasar dicha primera corriente y dicha corriente de alimentación a un contactor,
 - b. haciendo pasar la segunda corriente recuperada del contactor a un fraccionador,
 - c. recuperando los componentes más pesados, incluido el comonómero, de la base del fraccionador y haciendo pasar dichos componentes de vuelta al contactor,
 - 10 d. recuperando componentes más ligeros del fraccionador en forma de vapor para su posterior tratamiento y reciclaje.

La corriente de alimentación en este cuarto aspecto puede ser cualquier corriente que comprenda uno o más componentes para alimentar al reactor. La corriente de alimentación está generalmente en forma líquida. Del modo más preferible, la corriente de alimentación en este cuarto aspecto comprende efluente derivado de un reactor anterior en serie, en cuyo caso este cuarto aspecto es una realización preferida del tercer aspecto.

15 Por ejemplo, con respecto al tercer aspecto, el contactor y el fraccionador están configurados de manera que:

- (i) la suspensión recuperada del contactor se recupera como el segundo efluente y se pasa al segundo reactor,
- (ii) el vapor recuperado del contactor pasa al fraccionador,
- (iii) el líquido recuperado del fraccionador se pasa al contactor, y
- (iv) se recupera el vapor recuperado del fraccionador.

20 De forma más general, el contactor/fraccionador combinados pueden considerarse como un sistema de fraccionamiento que actúa eficazmente para fraccionar la mezcla de corriente de alimentación/primer efluente y primera corriente que se pasa inicialmente al contactor.

25 El vapor, o al menos una parte del mismo, recuperado del contactor o de la combinación de contactor/fraccionador se pasa típicamente a una o más etapas que pueden incluir la retirada de componentes inertes, especialmente componentes ligeros inertes tales como nitrógeno y etano que pueden de lo contrario se acumula en el sistema, y / o que pueden incluir la retirada de componentes "pesados", tales como comonómero y componentes más pesados que el comonómero, antes del reciclado.

30 Después de la etapa de separación a alta presión para separar un vapor que comprende diluyente y monómero sin reaccionar de los sólidos poliméricos, los sólidos poliméricos se pasan usualmente desde el sistema de recuperación de alta presión a un sistema de recuperación de baja presión. El sistema de recuperación a baja presión puede comprender una etapa de separación a baja presión para separar diluyente adicional, monómero sin reaccionar y comonómero sin reaccionar de dichos sólidos, y un sistema de reciclado para reciclar al menos una porción del diluyente adicional, monómero sin reaccionar y comonómero sin reaccionar.

35 El sistema de recuperación/reciclado de baja presión puede comprender un separador de materiales ligeros y/o un separador de materiales pesados para retirar dichos componentes del procedimiento.

Por "separador de materiales ligeros", como se usa en el presente documento, se entiende un separador que se hace funcionar para proporcionar separación de "materiales ligeros" distintos del monómero, como hidrógeno y metano, del monómero y compuestos más pesados. Como se usa en este documento, "materiales ligeros" significa propano y moléculas que tienen un peso molecular menor que el propano.

40 Por "separador de materiales pesados", como se usa en el presente documento, se entiende un separador que se hace funcionar para separar compuestos más pesados que el comonómero.

El concepto general de separadores de materiales "ligeros" y "pesados" para la separación de dichos componentes en procedimientos de polimerización es bien conocido. Un ejemplo de tal sistema se enseña en el documento US 6,292,191.

45 En un aspecto adicional no reivindicado se ha descubierto sorprendentemente que el hidrógeno se puede retirar eficazmente del sistema de polimerización tratando dos porciones separadas de la corriente de vapor recuperada del contactor a baja temperatura, pero a diferentes presiones.

50 Así, en un aspecto adicional no reivindicado, se proporciona un procedimiento para el tratamiento de una primera corriente que comprende vapor derivado del efluente extraído de un reactor de polimerización; dicho procedimiento comprende:

- i) poner en contacto dicha primera corriente con una corriente de alimentación al reactor para producir un vapor que comprende hidrógeno,
- ii) tratar dicho vapor que comprende hidrógeno para producir y separar entre sí una primera corriente líquida y una tercera corriente que comprende vapor,
- 5 iii) hacer pasar dicha tercera corriente a una primera etapa de separación que opera a más de 0,5 MPa y a menos de -10 °C para separar el hidrógeno de la misma,
- iv) hacer pasar una porción de la primera corriente líquida a una segunda etapa de separación que opera a menos de 0,4 MPa y a menos de -10°C para separar el hidrógeno de la misma.
- 10 El vapor que comprende hidrógeno puede ser la segunda corriente descrita previamente (cuando no está presente una combinación de contactor/fraccionador) o puede ser el vapor de una combinación de contactor/fraccionador, cuando se usa.
- Las etapas (i), (ii) y (iii) se realizan todas a una presión de al menos 0.5 MPa, habitualmente al menos 0,7 MPa, y preferiblemente de al menos 0.8 MPa. Por tanto, todas dichas etapas pueden considerarse parte del sistema de recuperación a alta presión.
- 15 Por el contrario, la etapa (iv) se opera a una presión relativamente baja de menos de 0.4 MPa, preferiblemente menos de 0.3 MPa, por ejemplo, aproximadamente 0.2 MPa. Preferiblemente, dicha etapa está integrada en el sistema de recuperación de baja presión de manera que la totalidad o parte de dicha porción de la primera corriente líquida pueda recuperarse y reciclarse al reactor.
- 20 Las características preferidas de la primera corriente, la corriente de alimentación y la puesta en contacto de la etapa (i) son las descritas anteriormente. Por tanto, en las realizaciones preferidas, la puesta en contacto de la primera corriente con la corriente de alimentación, que es preferiblemente el efluente de un reactor anterior, da como resultado un aumento de hidrógeno en el vapor que comprende hidrógeno en comparación con la primera corriente.
- La etapa (ii) comprende preferiblemente enfriar el vapor para condensar al menos parcialmente el líquido del mismo, y la separación de dicha tercera corriente y la primera corriente de líquido. Este enfriamiento se logra preferiblemente usando un medio de enfriamiento por encima de 0 °C, del modo más preferible usando agua de enfriamiento. Mediante esta etapa, la mayoría del diluyente y de los monómeros y comonómeros sin reaccionar se condensan, dejando principalmente "materiales ligeros" como hidrógeno y metano, aunque también algo de monómero, en la fase de vapor.
- 25 La separación se puede realizar en cualquier recipiente adecuado, por ejemplo, un tambor de separación de vapor/líquido.
- 30 En la etapa (iii) dicha tercera corriente se pasa a una primera etapa de separaciones que opera a más de 0.5 MPa y a menos de -10 °C para separar el hidrógeno de la misma. Debido al enfriamiento y la separación en la etapa (ii), el tercer vapor es solo una porción relativamente pequeña del vapor y, por lo tanto, es necesario enfriar un volumen mucho menor de material a la baja temperatura de esta etapa.
- 35 La presión en la etapa (iii) es preferiblemente de aproximadamente 0.8 MPa. La temperatura en la etapa (iii) es preferiblemente menor que -20 °C, más preferiblemente menor que -30 °C, y del modo más preferible alrededor de -35 °C.
- A temperaturas tan bajas, el hidrógeno se separa eficazmente del monómero y otros componentes en el tercer vapor que puede reciclarse.
- 40 En la etapa (iv), una parte de la primera corriente líquida se pasa a una segunda etapa de separaciones que funciona a menos de 0.4 MPa y a menos de -10°C para separar el hidrógeno de la misma.
- Se ha encontrado que tomar una porción de la primera corriente líquida, enfriar y despresurizar para una segunda etapa de separación da como resultado una recuperación adicional eficaz de hidrógeno del procedimiento.
- La porción de la primera corriente líquida que se enfría y despresuriza para una segunda etapa de separación normalmente comprende al menos 10% en peso de la primera corriente líquida, preferiblemente al menos 20% en peso, tal como entre 20 y 40% en peso y del modo más preferible del 20 al 30% en peso de la primera corriente líquida.
- 45 La temperatura en la etapa (iv) es preferiblemente menor que -20°C, más preferiblemente menor que -30°C, y del modo más preferible alrededor de -35°C.
- A temperaturas tan bajas, el hidrógeno se separa de nuevo eficazmente del monómero y otros componentes en la porción de la primera corriente líquida. Los componentes restantes de la corriente se pueden reciclar (después de la compresión).
- 50

La presente invención permite obtener un procedimiento de polimerización que tiene una alta eficacia para los componentes deseados del polímero final, como el monómero, pero una eficacia "baja" para otros componentes (como el hidrógeno).

5 Como se usa en el presente documento, "eficacia" es una medida de la cantidad de un material particular alimentado y que no se purga del procedimiento. Por ejemplo, la eficacia del monómero es la cantidad de monómero que se alimenta que no se purga. La eficacia del monómero es una medida de la cantidad de monómero que termina en el producto polimérico, y se determina a partir de la cantidad de monómero fresco que se alimenta a un procedimiento y la cantidad de monómero que se purga. La velocidad de purga del monómero se puede determinar a partir del flujo de purga y la concentración de monómero en la corriente de purga, que se puede medir mediante CG, para cada corriente de purga presente. La eficacia se puede determinar instantáneamente, en base a las mediciones de la tasa de flujo en un momento particular, pero preferiblemente se determina durante un período de tiempo, por ejemplo, en base a mediciones instantáneas promediadas o en las cantidades totales alimentadas y purgadas determinadas durante un período de al menos varias horas, ya que esto generalmente proporciona una medición más precisa. La eficacia del monómero se determina restando la cantidad purgada de la cantidad alimentada y luego dividiendo el resultado por la cantidad alimentada. Esta respuesta se multiplica por 100 para obtener la eficacia como porcentaje.

El procedimiento de la presente invención es capaz de proporcionar una eficacia de monómero superior al 99.5%, por ejemplo, del 99.6% y superior, y del modo más preferible del 99.7% y superior.

20 Vale la pena señalar que, si bien las eficacias de los monómeros de los procedimientos de polimerización son generalmente muy altas (por encima del 99%), a la escala de los procedimientos de polimerización comerciales, incluso lo que parece como aumentos relativamente menores en la eficacia puede dar lugar a ahorros de costes significativos, también como a reducciones significativas en las emisiones de hidrocarburos o productos de combustión de las emisiones de hidrocarburos (cuando pasan a antorcha). Por ejemplo, en un procedimiento que produce 50 toneladas/hora de polímero, un aumento en la eficacia del monómero en solo un 0,1% sigue siendo una reducción en las pérdidas de monómero de 50 kg/hora.

25 En contraste con una alta eficacia de monómero, se ha encontrado que una baja eficacia de hidrógeno de un procedimiento de polimerización puede ser ventajosa. En particular, el hidrógeno se quema de manera más rentable que se recicla y se recupera para el procedimiento de polimerización general. Una ventaja de las eficacias de hidrógeno relativamente bajas es que otras impurezas que pueden estar presentes en las alimentaciones de hidrógeno fresco, como el metano y el CO, también se purgan eficazmente del sistema a través de las corrientes de purga, y se puede evitar la purificación de la alimentación de hidrógeno fresco a través de PSA.

La presente invención puede dar como resultado un procedimiento de polimerización que preferiblemente tiene una eficacia de hidrógeno, medida de la cantidad de hidrógeno alimentado que no se purga, del 80% o menos, preferiblemente del 70% o menos, y más preferiblemente del 60% o menos.

35 La eficacia del hidrógeno se puede determinar de manera similar a la eficacia del monómero, y en particular determinando la cantidad de hidrógeno purgado del flujo de purga y la concentración de hidrógeno en la corriente de purga, que se puede medir por CG, para cada corriente de purga presente y comparándola con la cantidad de hidrógeno alimentado al procedimiento.

Ejemplo

40 El etileno se polimeriza en dos reactores de circuito de suspensión en serie para producir un polietileno bimodal con una densidad de 948 kg/m³ y un índice de fusión (MIs) de 0.31.

En el primer reactor se polimeriza etileno en ausencia sustancial de comonómero, pero en presencia de hidrógeno y con isobutano como diluyente. El polímero del primer reactor se pasa a un segundo reactor en el que se polimeriza más etileno en presencia de 1-hexeno como comonómero y en ausencia sustancial de hidrógeno, de nuevo en presencia de isobutano.

45 La suspensión de polímero se extrae del primer reactor y se pasa a un recipiente de contacto en forma de tanque agitado.

La suspensión de polímero se recupera de la base del recipiente de contacto y se pasa al segundo reactor.

50 La suspensión de polímero se extrae del segundo reactor y se hace pasar a través de un calentador de suspensión, en el que los componentes líquidos de la suspensión se vaporizan a un tanque de evaporación instantánea a una presión de 0.85 MPa.

Los sólidos poliméricos se extraen del tanque de evaporación instantánea para su posterior tratamiento.

El vapor recuperado del tanque de evaporación instantánea pasa, sin tratamiento adicional, como primer vapor al recipiente de contacto donde se pone en contacto con la suspensión extraída del primer reactor. La puesta en contacto en el recipiente de contacto tiene lugar a una presión de 0.85 MPa.

Se extrae vapor de la parte superior del recipiente de contacto (segundo vapor) y se pasa a un fraccionador en el que se pone en contacto con una corriente de reflujo. El vapor recuperado en la parte superior se enfría y se condensa. Una porción se utiliza como corriente de reflujo al fraccionador. La mayor parte del remanente se hace circular al primer reactor.

5 Los líquidos recuperados de la base del fraccionador se devuelven al recipiente de contacto.

El "recipiente de contacto/fraccionador" combinado se denomina en el presente documento "sistema de fraccionamiento".

El primer vapor se pasa al recipiente de contacto. La corriente comprende predominantemente isobutano, pero también aproximadamente 2700 kg/h de 1-hexeno y cantidades más pequeñas de hexano, etano, etileno e hidrógeno.

10 La suspensión espesa del primer reactor también se pasa al recipiente de contacto. La suspensión líquida comprende predominantemente isobutano con cantidades más pequeñas de etano y etileno. La corriente está sustancialmente libre de 1-hexeno, pero comprende aproximadamente 13 kg/h de hidrógeno.

El vapor recuperado del recipiente de contacto (segunda corriente de vapor) se reduce sustancialmente en flujo de 1-hexeno y hexano en comparación con la primera corriente de vapor, pero comprende sustancialmente todo el hidrógeno alimentado al recipiente de contacto.

El vapor del recipiente de contacto se pasa al fraccionador en el que se produce una separación adicional. El líquido recuperado de la base y reciclado al recipiente de contacto comprende esencialmente todo el 1-hexeno y el hexano en la segunda corriente de vapor. El vapor recuperado del fraccionador está sustancialmente libre de 1-hexeno y hexano, pero comprende sustancialmente todo el hidrógeno alimentado al fraccionador, correspondiente al 99.5% de todo el hidrógeno alimentado al sistema de fraccionamiento en total).

Por el contrario, la suspensión recuperada del recipiente de contacto está sustancialmente libre de hidrógeno, pero comprende esencialmente todo el 1-hexeno y el hexano que han sido alimentados al sistema de fraccionamiento.

Se puede ver que el recipiente de contacto separa eficazmente el hidrógeno de la suspensión del primer reactor en la segunda corriente de vapor (la mayoría de la cual se hace circular al primer reactor, donde se desea hidrógeno), por lo que también se retira de la segunda suspensión (que posteriormente se pasa al segundo reactor donde no se desea hidrógeno). Al mismo tiempo, se separa 1-hexeno de la corriente de vapor en el recipiente de contacto.

Además, mediante el uso de un fraccionador en combinación con el recipiente de contacto, 1-hexeno se separa esencialmente por completo de la primera corriente de vapor y en el segundo líquido (que se hace circular al segundo reactor, donde se requiere 1-hexeno).

30 Otros componentes "ligeros", tales como nitrógeno, metano, etano, etileno y propano también se separan preferentemente en la corriente de vapor que sale del sistema de fraccionamiento. En particular, aproximadamente el 99% del nitrógeno, el 98% del metano, el 95% de etano y etileno, cada uno, y el 85% del propano terminan en la corriente de vapor que sale del sistema de fraccionamiento (en comparación con el "total" de cada componente alimentado al sistema de fraccionamiento).

35 Esta corriente se enfría a 35°C (a 0.8 MPa) y se pasa a un tambor de separación de líquido/vapor. Se recuperan aproximadamente 3500 kg/h de vapor y se enfrían adicionalmente a -35 °C (todavía a 0.8 MPa) para separar una corriente que comprende 12 kg/h de hidrógeno, que se quema. Esta corriente también comprende metano, nitrógeno, etano y propano.

40 La mayor parte del líquido del tambor de separación de líquido/vapor se recicla al primer reactor. Una parte del líquido del tambor de separación de vapor líquido, que comprende principalmente isobutano, pero también cantidades de etileno, etano, propano y otros componentes, incluidos aproximadamente 0.5 kg/h de hidrógeno, se enfría sin embargo a -35 °C y se baja en presión a 0.2 MPa en el sistema de separaciones de baja presión. Desde el sistema de separaciones a baja presión se separa y se hace pasar a la antorcha una corriente que comprende 0,5 kg/h de hidrógeno. Aunque esta corriente comprende cantidades de isobutano, metano, nitrógeno, etano y propano, la mayoría (99.5% en peso) del isobutano en la corriente que pasa a la etapa de separaciones a baja presión se recupera para reciclar (después de la compresión) en lugar de quemarse.

45

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la polimerización de monómeros en un reactor cuyo procedimiento comprende poner en contacto una primera corriente que comprende vapor derivado del efluente extraído del reactor con una corriente de alimentación del reactor, comprendiendo dicha primera corriente la mayoría de los componentes vaporizados del medio líquido en el efluente extraído del reactor, y en el que al menos el 80% en peso de la primera corriente está en forma de vapor cuando entra en contacto con la corriente de alimentación.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde la corriente de alimentación está en forma líquida.
- 10 3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la suspensión extraída del reactor se calienta y se pasa a una primera etapa de separación en la que la mayoría del diluyente y los monómeros y comonómeros sin reaccionar se separan de los sólidos poliméricos como un gas a presiones relativamente altas de tal manera que el gas pueda condensarse sin compresión y reciclarse.
4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la primera corriente se separa del efluente de polímero extraído del reactor a una presión de 0.5 MPa o superior, típicamente entre 0.7 MPa y 1.5 MPa, y preferiblemente entre 0.8 MPa y 1.2 MPa.
- 15 5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3 o la reivindicación 4, en el que la primera corriente se pone en contacto con la corriente de alimentación del reactor a una presión de 0.5 MPa o superior, típicamente entre 0.7 MPa y 1.5 MPa, y preferiblemente entre 0.8 MPa y 1.2 MPa.
- 20 6. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende primero y segundo reactores conectados en serie y la corriente de alimentación es una corriente de alimentación al segundo reactor y comprende efluente derivado del primer reactor.
- 25 7. Un procedimiento para la polimerización de monómero en al menos dos reactores operados en serie, cuyo procedimiento comprende poner en contacto una primera corriente que comprende vapor derivado del efluente extraído del segundo reactor con una corriente de alimentación del segundo reactor para producir una segunda corriente que comprende vapor que pasa a procesamiento posterior y una tercera corriente que pasa al segundo reactor.
8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la corriente de alimentación está en forma líquida.
9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la corriente de alimentación comprende un efluente derivado del primer reactor.
- 30 10. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que la tercera corriente está en forma líquida y preferiblemente comprende una suspensión de sólidos poliméricos en un medio líquido.
11. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que la primera corriente se separa del efluente de polímero extraído del segundo reactor a una presión de 0.5 MPa o superior, típicamente entre 0.7 MPa y 1.5 MPa, y preferiblemente entre 0.8 MPa. y 1.2 MPa.
- 35 12. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en el que la primera corriente se pone en contacto con la corriente de alimentación del segundo reactor a una presión de 0.5 MPa o superior, típicamente entre 0.7 MPa y 1.5 MPa, y preferiblemente entre 0.8 MPa. y 1.2 MPa.
13. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la primera corriente comprende sólidos arrastrados que preferentemente son arrastrados en la corriente hacia el reactor.
- 40 14. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es un procedimiento para la producción de productos poliméricos bimodales.
15. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contacto tiene lugar en un contactor que está configurado en asociación con un fraccionador.