

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 457 233**

51 Int. Cl.:

C08F 6/04 (2006.01)

C07C 7/04 (2006.01)

B01D 3/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.09.2010** **E 10784248 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2014** **EP 2475688**

54 Título: **Procedimiento de reciclaje de corrientes de productos separadas de una corriente de alimentación que contiene hidrocarburos**

30 Prioridad:

11.09.2009 EP 09170106

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

25.04.2014

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(100.0%)
Zone Industrielle C
7181 Seneffe , BE**

72 Inventor/es:

**MIGNON, DENIS;
VANDEWIELE, DAVID;
VAN DER SCHRICK, BERNARD y
VERCRUYSSSE, CAMILLE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 457 233 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 reciclaje de corrientes de productos separadas de una corriente de alimentación que contiene hidrocarburos

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere, en general a la polimerización de olefinas. En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento de separación de una corriente de alimentación que contiene hidrocarburos que comprende monómero de olefina, uno o más comonómeros opcionales y diluyente hidrocarburo en diferentes corrientes de producto, e incluye el reciclado de las corrientes de productos separados en un procedimiento de polimerización para la preparación de poliolefina bimodal. La presente invención se refiere también a una optimización del sistema de reciclado y a un procedimiento durante la polimerización de olefinas.

Antecedentes de la invención

- 15 La polimerizaciones de olefinas se llevan a cabo frecuentemente usando monómero, diluyente y catalizador, y opcionalmente comonómeros e hidrógeno en un reactor. Cuando la polimerización se realiza en condiciones de suspensión, el producto consiste, normalmente, en partículas sólidas que están en suspensión en un diluyente. El contenido de suspensión del reactor se hace circular continuamente con una bomba para mantener una suspensión eficaz de las partículas sólidas del polímero en el diluyente líquido. El producto se descarga por medio de ramales de sedimentación, que funcionan de forma discontinua para recuperar el producto. La sedimentación en los ramales se usa para aumentar la concentración de sólidos de la suspensión finalmente recuperada en forma de suspensión del producto.

- 20 Como alternativa, la suspensión de producto se puede alimentar a un segundo reactor conectado en serie al primer reactor, en el que se puede producir una segunda fracción polimérica. Normalmente, cuando se utilizan de esta forma dos reactores en serie, el producto polimérico resultante es un producto polimérico bimodal, que comprende una primera fracción polimérica producida en el primer reactor y una segunda fracción polimérica producida en el segundo reactor, y presenta una distribución de peso molecular bimodal. El producto resultante también estará constituido normalmente por partículas sólidas en suspensión en un diluyente y después se descargará del segundo reactor usando ramales de sedimentación de una manera similar a como se ha explicado anteriormente.

- 30 El producto en suspensión recuperado en un procedimiento de polimerización de olefinas comprende una suspensión de sólidos poliméricos en un líquido que contiene diluyente, monómero sin reaccionar disuelto, y opcionalmente comonómero sin reaccionar disuelto. De forma típica, este líquido también incluye indicios de elementos más pesados, como por ejemplo, oligómeros, y componentes más ligeros, entre los que se incluyen H₂, N₂, O₂, CO y/o CO₂. Por lo general, el catalizador estará contenido en el polímero.

- 35 Una vez recuperada del reactor, la suspensión de producto se descarga a un tanque de evaporación instantánea, a través de conductos de evaporación instantánea, en el que la mayor parte del diluyente y los monómeros sin reaccionar y los comonómeros opcionalmente sin reaccionar se evaporan de forma instantánea. Después, es muy conveniente tratar adicionalmente los vapores con el fin de recuperar el monómero sin reaccionar, el comonómero opcionalmente sin reaccionar y el diluyente, ya que existe un interés económico en la reutilización de estos componentes separados incluyendo el monómero, comonómero, y el diluyente, en un procedimiento de polimerización.

- 40 En la técnica se sabe que una corriente de vapor que comprende un monómero sin reaccionar, comonómero sin reaccionar y diluyente emitida del efluente de un procedimiento de polimerización se puede tratar en un sistema de destilación para la separación de sus componentes. De forma tradicional, el diluyente es capturado a través de un procedimiento complicado, de tal forma que dicho diluyente se puede reciclar al reactor.

- 45 La patente de EE.UU. N ° 4.589.957, por ejemplo, describe un procedimiento de separación de una corriente de vapor que contiene hidrocarburos que comprende monómero, comonómero y diluyente emitida del efluente de un procedimiento de homo-polimerización y/o copolimerización. El procedimiento descrito comprende someter la corriente de vapor a una destilación de dos etapas provista de una zona de acumulación común en la que el condensado de la zona de acumulación sirve de fuente de alimentación para la segunda destilación y reflujo para la primera destilación.

- 50 Sin embargo, un problema que se encuentra en muchos sistemas de destilación, es que existe una separación sub - óptima de los componentes más ligeros, entre los que se incluyen H₂, N₂, O₂, CO y / o CO₂, del diluyente recuperado. Como resultado, el uso de corrientes de diluyentes separados que contienen estos componentes en un procedimiento de polimerización puede reducir seriamente la eficacia de la polimerización y dar como resultado condiciones sub - óptimas de polimerización. Especialmente, en el caso de volver a utilizar corrientes de diluyentes separados en un procedimiento de polimerización para preparar producto polimérico bimodal, es por ejemplo

necesario para recuperar corrientes de diluyentes en las que la cantidad residual de componentes más ligeros tales como hidrógeno, se reduce de forma sustancial con el fin de posibilitar el uso de estas corrientes de diluyentes en reactores en los que se prepara el componente con peso molecular más alto de un producto polimérico bimodal.

Un ejemplo de un procedimiento de recuperación que se aplica actualmente para cumplir con este requisito implica la producción de grandes cantidades de corrientes de diluyentes que están sustancialmente libres de olefina. Sin embargo, tal procedimiento de recuperación implica la reutilización de una corriente de diluyente que, de hecho, es demasiado pura para ese propósito ya que carece sustancialmente de monómero de olefina y, por lo tanto, es demasiado costosa para ese uso. Además, los procedimientos de separación adaptados para recuperar grandes cantidades de diluyente sustancialmente libre de olefina conlleva una serie de problemas e inconvenientes, incluyendo, entre otras cosas, que requiere grandes cantidades de energía para llevar a cabo el procedimiento de separación, dando como resultado mayores cantidades de monómeros de olefina que se tienen que separar de los componentes más ligeros, tales como los indicados anteriormente; aumento de pérdida de monómero de olefina, estabilidad reducida de los sistemas de destilación; etc.

El documento US6045661 se refiere a la recuperación del diluyente y monómero y comonómero sin reaccionar del efluente de un reactor de polimerización. El sistema usado se ilustra en la figura 1. Comprende principalmente dos columnas y varios ciclos de compresión/separación. Se puede aplicar a la recuperación de monómeros tales como comonómeros de etileno y olefina C₄₋₁₀ en un diluyente tal como isobutano, pentano o isopentano. El procedimiento se describe más detalladamente en las columnas 4 y 5, haciendo referencia entre otros a un acumulador 88 correspondiente al acumulador 108 de la figura 1, adjunta, y otro acumulador 96 correspondiente al acumulador presente 208.

Teniendo en cuenta lo anterior, permenece la necesidad en la técnica de optimizar procedimientos para reciclar corrientes de alimentación que contienen hidrocarburos que se tienen que separar en corrientes que se pueden reciclar a un procedimiento de polimerización, en especial en los que se preparan poliolefinas bimodales, tales como por ejemplo polietileno bimodal. Además, existe la necesidad en la técnica de proporcionar un procedimiento para reciclar diluyentes que es menos costoso de construir y/o de hacer funcionar.

Sumario

Los solicitantes proporcionan un procedimiento que resuelve al menos algunos de los problemas anteriormente mencionados. Con respecto a esto, se proporciona un procedimiento optimizado para separar una corriente de alimentación que contiene hidrocarburos en corrientes de productos diferentes y para reutilizar dichas corrientes de productos separados. Más en particular, el procedimiento proporcionado en la presente memoria descriptiva permite reciclar de forma óptima las corrientes separadas en un procedimiento de polimerización para preparar polímero bimodal.

En un primer aspecto, la invención proporciona con respecto a esto un procedimiento para reciclar corrientes de producto separadas de una corriente de alimentación que contiene hidrocarburos que comprende monómero de olefina, uno o más comonómeros de olefina opcionales, diluyente de hidrocarburo y componentes tales como H₂, N₂, O₂, CO, CO₂, y formaldehído, en el que dicha corriente de alimentación que contiene hidrocarburos se separa por medio de las etapas de:

a) introducir dicha corriente de alimentación a una primera columna de destilación para someter dicha alimentación a condiciones de destilación adecuadas para eliminar

a1) una corriente de fondo que comprende diluyente de hidrocarburo y uno o más comonómeros opcionales, y

a2) una corriente de cabeza que comprende diluyente de hidrocarburo, monómero de olefina y componentes tales como H₂, N₂, O₂, CO, CO₂, y formaldehído;

b) condensar la corriente de cabeza emitida de la primera columna de destilación en la etapa a2) para formar un condensado y almacenar dicho en un separador (108) adaptado para separar una corriente de vapor y una corriente de líquido;

c) eliminar de dicho separador dicha corriente de vapor que comprende monómero de olefina, diluyente de hidrocarburo y componentes tales como formaldehído, H₂, N₂, O₂, CO y CO₂;

d) condensar la corriente de vapor eliminada en la etapa c) para formar un condensado y almacenar dicho condensado en un separador adaptado para separar una corriente de vapor y una corriente de líquido (15);

e) eliminar de dicho separador dicha corriente de líquido de la etapa d);

f) separar dicha corriente de líquido en una primera corriente lateral que comprende diluyente de hidrocarburo y

monómero de olefina, y una corriente restante;

g) introducir dicha corriente restante en una segunda columna de destilación y someter dicha corriente restante a condiciones de destilación adaptadas para eliminar

g1) una corriente de fondo que comprende diluyente de hidrocarburo sustancialmente libre de olefinas,

5 g2) una segunda corriente lateral sustancialmente libre de hidrógeno que comprende diluyente de hidrocarburo y monómero de olefina, y

g3) una corriente de vapor de cabeza que comprende monómero de olefina, diluyente de hidrocarburo y componentes tales como formaldehído, H₂, N₂, O₂, CO y CO₂.

10 De acuerdo con el presente procedimiento, se observa adicionalmente que la corriente de vapor emitida del separador de la primera columna de destilación se envía / alimenta al condensador de cabeza de la segunda columna de destilación. La presente invención también se caracteriza porque incluye al menos dos ciclos de condensación / separación proporcionados en serie. Esto permite de forma ventajosa limitar la pérdida de monómero, y por lo tanto reducir los costes de producción. En particular, en el caso de la producción de polietileno, dicho modo de funcionamiento permite limitar la pérdida de etileno con la purga de etano en caso de configuración bimodal de los reactores. En otra realización del presente procedimiento, una parte del condensado almacenado en la etapa b) se elimina como corriente de líquido y pasa como reflujo a la primera columna de destilación.

15 La invención proporciona un procedimiento en el que dicha primera y dicha segunda corriente lateral se reciclan en un procedimiento de polimerización para preparar poliolefina bimodal que comprende al menos dos fracciones de poliolefina diferentes que se han obtenido en dos reactores de polimerización diferentes conectados entre sí en serie, y en el que una de dichas fracciones tiene un peso molecular mayor que dicha otra fracción, y en el que dicha segunda corriente lateral se reutiliza en el procedimiento de polimerización en el que se prepara la fracción de poliolefina que tiene peso molecular más alto, y en el que dicha primera corriente lateral se reutiliza en el procedimiento de polimerización en el que se prepara la otra fracción de poliolefina.

20 En otras palabras, el presente procedimiento implica las etapas de reciclar dicha primera y dicha segunda corriente lateral en un procedimiento de polimerización para preparar poliolefina bimodal que comprende al menos dos fracciones diferentes de poliolefina que se han obtenido en dos reactores de polimerización diferentes conectados entre sí en serie, y en el que una de dichas fracciones tiene un peso molecular mayor que dicha otra fracción. La segunda corriente lateral se reutiliza en el procedimiento de polimerización en el que se prepara la fracción de poliolefina que tiene peso molecular superior y la primera corriente lateral se reutiliza en el procedimiento de polimerización en el que se prepara la otra fracción de poliolefina, es decir, la fracción de poliolefina que tiene peso molecular más bajo. De esta forma, la primera corriente lateral se puede alimentar a un reactor en el que se prepara la fracción de poliolefina que tiene peso molecular más alto, mientras que la segunda corriente lateral se puede alimentar al reactor en el que se prepara dicha otra fracción de poliolefina.

25 Todavía en otra realización, la invención proporciona un procedimiento en el que dicha corriente de fondo de la etapa g1) se reutiliza en un procedimiento de polimerización para preparar poliolefina bimodal que comprende al menos dos fracciones de poliolefina diferentes que se han obtenido en dos reactores de polimerización diferentes conectados entre sí en serie, y en el que una de dichas fracciones tiene un peso molecular mayor que otra dicha fracción, y en el que dicha corriente de fondo se vuelve a utilizar en el procedimiento de polimerización en el que se prepara la fracción de poliolefina que tiene peso molecular mayor.

30 En otra realización, la invención proporciona un procedimiento que comprende las etapas de

h) condensar la corriente de vapor de cabeza obtenida en la etapa g3), opcionalmente mezclada con la corriente de vapor eliminada en la etapa c) para formar un condensado, y almacenar el condensado así formado en un separador; y

i) someter el condensado almacenado obtenido en la etapa h) a las etapas e) a g).

35 Preferiblemente, el procedimiento comprende además la etapa de eliminar del condensado almacenado en la etapa d) una corriente de vapor que comprende monómero de olefina, y componentes tales como formaldehído, H₂, N₂, O₂, CO y CO₂, y recuperar el monómero de olefina de dicha corriente de vapor.

40 Todavía en otra realización, la presente invención proporciona un procedimiento que puede comprender adicionalmente la etapa de introducir la corriente de fondo de la etapa a1) en una tercera columna de destilación (3) para someter dicha corriente de fondo a condiciones de destilación adaptadas para eliminar 1) una corriente lateral que comprende uno o más comonómeros opcionales, 2) una corriente de cabeza que comprende diluyente de hidrocarburo y, opcionalmente, comonómero, y 3) una corriente de fondo que comprende componentes pesados.

Preferiblemente, la corriente lateral 1) se toma de la parte inferior de la columna de destilación, por ejemplo de la bandeja 3 de la columna, contando desde la parte inferior de la columna. En general, la corriente de cabeza de la tercera columna de destilación contendrá solamente cantidades menores de comonomero.

Esta corriente de cabeza de la tercera columna de destilación que comprende diluyente de hidrocarburo se puede alimentar de nuevo a la primera columna de destilación. Preferiblemente, la corriente de cabeza que sale de la parte superior de la tercera columna de destilación se enfría primero en un condensador de cabeza de la tercera columna de destilación. Después, la corriente condensada, emitida a la salida del condensador de la tercera columna de destilación se recoge en un tambor de reflujo de la tercera columna de destilación. El condensado se puede dividir después en dos partes: una primera parte de la misma se envía como reflujo a la tercera columna de destilación y una segunda parte se recicla como alimentación a la primera columna de destilación.

Como alternativa, o en combinación, con las mismas, la corriente de fondo de la etapa a1) también se puede reutilizar de forma ventajosa en el procedimiento de polimerización para preparar poliolefina bimodal. Especialmente se puede alimentar al reactor en el que se prepara la fracción de poliolefina con la fracción de mayor peso molecular. En la configuración bimodal, el reactor en el que se prepara la fracción de poliolefina con la fracción de mayor peso molecular también es en el que la concentración de comonomero (por ejemplo hexeno) es la más alta.

Se debe hacer notar que todos los valores que se proporcionan en la presente memoria descriptiva en ppm se refieren a los valores de ppm en peso. Por lo tanto, los términos "ppm" y "ppm en peso" se usan como sinónimos en la presente memoria descriptiva.

En otra realización, la presente invención proporciona un procedimiento en el que dicha primera corriente lateral de la etapa f) comprende al menos el 3% en peso, más preferiblemente al menos el 5% en peso de monómero de olefina. En otra realización, la presente invención proporciona un procedimiento en el que dicha primera corriente lateral de la etapa f) comprende menos del 10% en peso de monómero de olefina, y, por ejemplo menos del 8% en peso de monómero de olefina.

En otra realización, la presente invención proporciona un procedimiento en el que dicha primera corriente lateral de la etapa f) comprende entre 100 y 10000 ppm en peso de hidrógeno, preferentemente entre 100 a 5000 ppm en peso. En una realización preferida, dicha primera corriente lateral de la etapa f) comprende menos de 500 ppm en peso de hidrógeno.

En otra realización adicional, la invención proporciona un procedimiento en el que dicha segunda corriente lateral de la etapa g2) se elimina del tercio superior de dicha segunda columna de destilación. En una realización, la presente invención proporciona un procedimiento en el que dicha segunda corriente lateral de la etapa g2) comprende al menos el 2% en peso de monómero de olefina, preferiblemente al menos el 2,5% en peso, y más preferiblemente al menos el 3% en peso de monómero de olefina. En otra realización, la presente invención proporciona un procedimiento en el que dicha segunda corriente lateral de la etapa g2) comprende como máximo 5 ppm en peso, preferiblemente como máximo 2 ppm en peso, más preferiblemente como máximo 1 ppm en peso de hidrógeno.

En otra realización, la presente invención proporciona un procedimiento en el que dicha corriente de fondo de la etapa g1) comprende menos de 5 ppm en peso de monómero de olefina, y preferiblemente menos de 1 ppm en peso de monómero de olefina. En otra realización, la presente invención proporciona un procedimiento en el que dicha corriente de fondo de la etapa g1) comprende menos de 5000 ppm en peso de comonomero de olefina.

En otra realización preferida, se proporciona un procedimiento en el que dicha corriente de alimentación que contiene hidrocarburos que comprende monómero de olefina, comonomero y diluyente de hidrocarburo es una corriente de efluente obtenida a partir de un procedimiento de polimerización para la preparación de poliolefina monomodal o bimodal. Preferentemente, dicho monómero de olefina es etileno, dicho el comonomero es 1- hexeno y dicho diluyente de hidrocarburo es isobutano.

El presente procedimiento incluye la recuperación de una corriente lateral que está sustancialmente libre de hidrógeno. Esta corriente lateral es lo más rica posible en monómero de olefina, mientras que todavía es lo suficientemente pobre en hidrógeno, de tal forma que se puede alimentar al reactor en el que la fracción de polímero que tiene el peso molecular más alto se prepara durante un procedimiento de polimerización bimodal. Por consiguiente, se reduce considerablemente la necesidad de usar una corriente de hidrocarburos libre de olefinas para esa misma finalidad. Como la velocidad de flujo del vapor usado para la re-ebullición de la columna de destilación es directamente proporcional a la velocidad de flujo de la corriente de hidrocarburos libre de olefina que se obtiene en forma de corriente de fondo, la reducción de esta corriente de fondo también hace posible que se reduzca de manera significativa el consumo de vapor necesario para garantizar la re-ebullición adecuada de la columna de destilación.

Otra ventaja de la presente invención es que dicha corriente lateral sustancialmente libre de hidrógeno recogerá el monómero de olefina, y por lo tanto reducirá significativamente, por ejemplo en más del 50%, la corriente de vapor incondensable que contiene la parte principal de hidrógeno que entra en la sección de reciclado y que se elimina de la sección de reciclado y se envía a una unidad de recuperación de monómero. Por lo tanto, la presente invención permite recuperar una porción más grande del monómero de olefina que entra en la sección de reciclado antes de enviarse a una unidad de recuperación en comparación con los procedimientos de recuperación aplicados actualmente. Por ejemplo, la presente invención permite recuperar una mayor parte de monómero de etileno que entra en la sección de reciclado antes de enviarse a una unidad de recuperación de etileno (ERU) en comparación con los procedimientos de recuperación aplicados actualmente. De acuerdo con el presente procedimiento, la recuperación de una corriente lateral sustancialmente libre de hidrógeno de la corriente de alimentación de hidrocarburos permite reducir significativamente la pérdida de monómero de etileno.

Además, de acuerdo con el presente procedimiento, la corriente de vapor menos condensable que contiene componentes más ligeros necesita enviarse a la unidad de recuperación de monómero y el tamaño de la unidad de recuperación de monómero, por ejemplo, una unidad de recuperación de etileno, se puede reducir significativamente. Esto tiene importantes repercusiones económicas y ambientales y beneficios.

Además, de forma inesperada, los solicitantes han observado que el procedimiento actual que implica la recuperación de a) una primera corriente lateral que comprende diluyente de hidrocarburo y monómero de olefina; b) una segunda corriente lateral que es sustancialmente libre de hidrógeno y comprende diluyente de hidrocarburo y monómero de olefina, c) una corriente de fondo que comprende diluyente de hidrocarburo sustancialmente libre de olefinas, y d) una corriente de vapor de cabeza que comprende monómero de olefina restante, diluyente de hidrocarburo restante y componentes restantes tales como formaldehído, H₂, N₂, O₂, CO y CO₂ ha mejorado la eficiencia y la estabilidad en comparación con el sistema de destilación convencional que carece de la recuperación de dicha segunda corriente lateral.

El procedimiento de recuperación optimizado presente es particularmente adecuado para proporcionar corrientes de diluyentes para su reutilización en un sistema de polimerización para preparar el producto polimérico bimodal. En particular, la presente invención proporciona un procedimiento que permite recuperar por separado i) una corriente lateral de diluyente sustancialmente libre de hidrógeno que se puede usar en el reactor en el que se prepara la fracción de peso molecular más alto de un polímero bimodal, y ii) una corriente lateral de diluyente que se puede usar en el reactor en el que se prepara la fracción de peso molecular más bajo de un polímero bimodal. Así pues, el presente procedimiento proporciona de forma óptima dos corrientes laterales que se pueden volver a usar cada una para alimentar el diluyente a los respectivos reactores aplicados en el procedimiento de polimerización para la preparación de poliolefinas bimodales, por ejemplo de polietileno bimodal.

En otro aspecto, la invención por lo tanto también se refiere al uso de un procedimiento de acuerdo con la invención en un procedimiento de polimerización para la preparación de poliolefina bimodal, como por ejemplo de polietileno bimodal, que comprende al menos dos fracciones de poliolefina diferentes que se han obtenido en dos reactores de polimerización diferentes conectados en serie entre sí, y en el que una de dichas fracciones tiene un peso molecular más alto, que comprende las etapas de:

- alimentar un monómero de olefina, un diluyente, al menos un catalizador de polimerización, opcionalmente hidrógeno, y uno o más comonómero(s) de olefina opcional(es) a un primer reactor,

- polimerizar dicho monómero de olefina en dicho primer reactor para producir una suspensión de polímero que comprende una primera fracción de poliolefina en el diluyente,

- transferir dicha suspensión de polímero de dicho primer reactor a un segundo reactor,

- alimentar un monómero de olefina, un diluyente, opcionalmente hidrógeno, y uno o más comonómero(s) de olefina opcional(es) a dicho segundo reactor,

- polimerizar dicho monómero de olefina y dicho uno o más comonómero(s) olefina opcional(es) en dicho segundo reactor para producir una suspensión que comprende una segunda fracción de poliolefina en el diluyente, teniendo dicha segunda fracción de poliolefina un peso molecular diferente al de la fracción de poliolefina producida en dicho primer reactor, y

- descargar de dicho segundo reactor una suspensión que comprende poliolefina bimodal en dicho diluyente,

- recuperar la poliolefina bimodal de la suspensión por medio de la separación de al menos una mayor parte del diluyente de la suspensión en una corriente de alimentación que contiene hidrocarburos, y

- someter dicha corriente de alimentación que contiene hidrocarburos a un procedimiento como se describe en la presente memoria descriptiva.

La presente invención se describirá más en detalle a continuación. La descripción sólo se da a modo de ejemplo y no limita la invención. Los números de referencia se refieren a las figuras anexas al presente documento.

Breve descripción de las figuras

La **figura 1** representa una vista esquemática de una realización de un sistema de destilación que comprende dos columnas de destilación de acuerdo con la presente invención.

La **Figura 2** representa una vista esquemática de una realización de un sistema de destilación que comprende tres columnas de destilación de acuerdo con la presente invención.

Descripción detallada de la invención

La presente invención está dirigida a un procedimiento para separar una corriente de alimentación que contiene hidrocarburos que comprende monómero de olefina, uno o más comonómeros de olefina opcionales, diluyente de hidrocarburo y componentes, tales como H₂, N₂, O₂, CO, CO₂, y formaldehído en diferentes corrientes de producto y comprende además el reciclado de corrientes de producto recuperadas por separado en un procedimiento de polimerización, preferiblemente para la preparación de polímero bimodal. El presente procedimiento se optimiza en lo que se refiere a la separación en diferentes corrientes de producto y en lo que se refiere al reciclado de las corrientes separadas, en particular por medio del control o redistribución de las cantidades de corrientes de producto recuperadas y las concentraciones de los reactivos dentro de dichas corrientes recuperadas.

La corriente de alimentación que contiene hidrocarburos que se separa de acuerdo con la presente invención generalmente será una corriente de cabeza procedente de un tanque de evaporación instantánea y columnas de purga de un reactor de polimerización, en el que una corriente que contiene disolvente / diluyente, polímero y monómeros sin reaccionar se evapora de forma instantánea o se trata de otra forma para eliminar el disolvente o diluyente y monómeros de allí.

En otra realización dicha corriente de alimentación que contiene hidrocarburos puede ser una corriente de cabeza procedente de otra columna de destilación.

La corriente de alimentación que contiene hidrocarburos que se separa y se recicla de acuerdo con la presente invención se puede obtener a partir de cualquier procedimiento de polimerización que produce un efluente que comprende una suspensión de sólidos poliméricos en partículas suspendidas en un medio líquido que comprende un diluyente y monómero sin reaccionar. Tales procedimientos de reacción incluyen aquellos que son conocidos en la técnica como polimerizaciones en forma de partículas, también referidos como polimerización en suspensión.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, el término "suspensión de polimerización" o "suspensión de polímero" o "suspensión" significa sustancialmente una composición de dos fases que incluye líquidos y sólidos de polímeros. Los sólidos incluyen catalizador y una olefina polimerizada, tal como polietileno. Los líquidos incluyen un diluyente inerte, tal como isobutano, con monómero disuelto tal como etileno, comonómero opcionalmente, tal como 1 - hexeno, agentes de control de peso molecular, tal como hidrógeno, agentes antiestáticos, agentes antiincrustantes, secuestradores, y otros aditivos de procedimiento.

En una realización preferida, la presente invención está dirigida al procedimiento de separación de una corriente de vapor, que se emite a partir del efluente de una reacción de polimerización de etileno. La "polimerización de etileno" adecuada incluye, pero no se limita a homo-polimerización de etileno, y copolimerización de etileno y un comonómero de 1- olefina superior tal como buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno o 1-deceno. Una corriente de componente actualmente preferida separada de acuerdo con la invención comprende monómero, tal como etileno, comonómero, tal como 1-hexeno, y diluyente, tal como isobutano. Sin embargo, debe reconocerse que el sistema de destilación de la invención es igualmente aplicable a otros sistemas de monómero, comonómero y diluyente, siempre que los vapores de alimentación comprendan hidrocarburos, que permitan la separación por destilación. Por lo general también están presentes, en tales corrientes de efluentes, indicios tanto de componentes pesados, por ejemplo, oligómeros, como de componentes más ligeros tales como formaldehído, N₂, H₂, y componentes tales como O₂, CO y CO₂.

Más en particular, la presente invención se refiere a un procedimiento de separación de una alimentación que contiene hidrocarburos, en el que dicha corriente de alimentación que contiene hidrocarburos es una corriente de efluente obtenida de un procedimiento de polimerización para la preparación de poliolefinas monomodales o bimodales, tales como polietileno monomodal o bimodal (PE), y preferiblemente para la preparación de polietileno bimodal. El "PE bimodal" se refiere a PE que se fabrica usando dos reactores, que están conectados entre sí en serie, siendo las condiciones de funcionamiento diferentes en los dos reactores. El "PE monomodal" se produce en un solo reactor o usando dos reactores en serie, con idénticas condiciones de funcionamiento.

El término "separación" tal como se usa en la presente memoria descriptiva se refiere a la etapa de fraccionamiento

de una corriente de alimentación que contiene hidrocarburos en diferentes fracciones, que se puede ser reutilizar después.

Además, de acuerdo con el presente procedimiento, las corrientes de producto separadas de dicha corriente de alimentación que contiene hidrocarburos se reciclan en un procedimiento de polimerización de olefinas, preferiblemente en un procedimiento de polimerización de etileno, y más preferiblemente en un procedimiento de polimerización para la preparación de poliolefinas bimodales, tales como polietileno bimodal.

Los términos "producto de poliolefina bimodal" o "poliolefina bimodal" tal como se usa en la presente invención se refieren para designar productos de polímero que comprenden al menos dos fracciones de polímero de olefina, en el que una fracción tiene un peso molecular menor que la otra fracción. Los términos "producto de polietileno bimodal" o "polietileno bimodal" tal como se usa en la presente invención se refieren para designar productos de polímeros que comprenden al menos dos fracciones de polímero de etileno en el que una fracción tiene un peso molecular menor que la otra fracción. Las poliolefinas bimodales, tales como PE bimodal se pueden producir en un procedimiento de etapas secuenciales, utilizando reactores de polimerización acoplados en serie y usando diferentes condiciones en cada reactor, las diferentes fracciones producidas en los diferentes reactores tendrán cada una su propio peso molecular.

En una realización, se lleva a cabo un procedimiento de polimerización para la preparación de poliolefina bimodal, tal como polietileno bimodal, en una unidad de reactores de polimerización de doble bucle que está constituida por dos reactores de bucle llenos de líquido, que comprende un primer y un segundo reactor conectado en serie por uno o más ramales de sedimentación del primer reactor conectado para la descarga de suspensión desde el primer reactor a dicho segundo reactor. La primera fracción de poliolefina, diluyente y catalizador se puede transferir de forma continua o discontinua desde dicho primer reactor hasta dicho segundo reactor.

Más en particular, en una realización, una primera poliolefina, por ejemplo, una primera fracción de polietileno se obtiene por medio de un primer procedimiento de polimerización de monómero de olefina, tal como por ejemplo, etileno, en un diluyente, tal como por ejemplo isobutano, en presencia de un catalizador. Dicho primer procedimiento de polimerización comprende las etapas de alimentar un monómero de olefina, un diluyente, al menos un catalizador de polimerización, opcionalmente hidrógeno, y uno o más comonómero(s) de olefina opcional(es), tales como por ejemplo, 1 - hexeno, a dicho primer reactor, y la polimerización de dicho monómero de olefina en dicho primer reactor para producir una primera fracción de poliolefina, diluyente y el catalizador se transfiere desde dicho primer reactor a un segundo reactor. En el segundo reactor se obtiene una segunda fracción de poliolefina por medio de la alimentación de monómero de olefina, tal como por ejemplo, etileno, un diluyente, tal como por ejemplo isobutano, opcionalmente hidrógeno, y uno o más comonómero(s) de olefina opcional(es), tales como por ejemplo, 1 - hexeno, a dicho segundo reactor; polimerizar dicho monómero y dicho uno o más comonómero(s) de olefina opcional(es) en dicho segundo reactor para producir una segunda fracción de poliolefina en dicho segundo reactor. Dicha segunda fracción de poliolefina tiene un peso molecular diferente que la fracción de poliolefina producida en dicho primer reactor. Desde el segundo reactor, se recupera después el producto de poliolefina bimodal que comprende dicha primera y dicha segunda fracción de poliolefina. Este producto de poliolefina bimodal se suministra a continuación, opcionalmente en combinación con uno o más aditivos a una extrusora.

En una realización particularmente preferida del procedimiento anterior, dicha segunda fracción de poliolefina producida en dicho segundo reactor tiene un peso molecular más bajo que dicha primera fracción de poliolefina producida en dicho primer reactor. En otra realización preferida, se añade hidrógeno al segundo reactor en el que se produce la segunda fracción de poliolefina que tiene un peso molecular más bajo que dicha primera fracción de poliolefina.

En una realización preferida, una primera fracción de polietileno preparada en una primera reacción es un componente con peso molecular alto (HMW), compuesto por un homopolímero o copolímero de etileno, por ejemplo con una masa molar promedio en peso ≥ 300.000 g / mol, preferiblemente de 300.000 g / mol a 700.000 g / mol y muy particularmente preferiblemente de 300.000 g / mol a 600.000 g / mol, y preferiblemente con un peso molecular más alto que la segunda fracción de polietileno. En otra realización preferida, una segunda fracción de polietileno preparada en una segunda reacción es un componente con peso molecular bajo (LMW), compuesto por un homopolímero de etileno o copolímero de etileno, por ejemplo, con una masa molar promedio en peso de desde 8000 g / mol a 80000 g / mol, preferiblemente de 20.000 g / mol a 70.000 g / mol y muy particularmente preferiblemente de 30.000 g / mol a 60.000 g / mol, y preferiblemente con un peso molecular más bajo que la primera fracción de polietileno.

El término "reciclado" o "reutilización" se usan en la presente invención en la presente memoria descriptiva como sinónimos, y ambos se refieren a la etapa de enviar o alimentar una corriente de producto que se ha separado de una corriente de efluente que contiene hidrocarburos a un reactor de polimerización para usar en el mismo.

La separación de una corriente de alimentación que contiene hidrocarburos, también denominada corriente de efluente que contiene hidrocarburos, en diferentes corrientes de producto separadas se realiza en un sistema de destilación. Los términos "sistema de destilación" o "sistema de separación", "sistema de recuperación" o "sección de reciclado", se usan en algunas realizaciones de la presente invención como sinónimos y se refieren a sistemas que comprenden todo el equipo necesario adaptado para separar y recuperar los reactivos sin reaccionar de la corriente de efluente de una reacción de polimerización. Tales sistemas de recuperación generalmente incluyen una o más columnas de destilación. El término "zona de destilación", "columna de separación" y "columna de destilación" se puede usar en la presente memoria descriptiva como sinónimos. En una realización preferida, el presente procedimiento de destilación se lleva a cabo en un sistema de destilación, que comprende una o más columnas de destilación, por ejemplo, dos o tres columnas de destilación.

En una realización preferida, una o más de dichas columnas de destilación son columnas de bandejas. Dichas columnas de bandejas comprenden una serie de bandejas de diversos diseños para sostener el líquido con el fin de proporcionar un mejor contacto entre el vapor y líquido. Las bandejas actúan esencialmente como una operación unitaria, logrando cada una de ellas una fracción de la separación entre el líquido y el gas. Está claro que cuantas más bandejas haya, mejor será el grado de separación, y por lo tanto mejor será el rendimiento de la columna. Sin embargo, el uso de un gran número de bandejas en las columnas de destilación tiene desventajas importantes, especialmente con respecto a la construcción. Los sistemas de destilación adecuados comprenden un sistema de destilación con columna(s) que tienen un número bajo de bandejas, preferiblemente inferior a 25, aún más preferiblemente menor que 20. Sin embargo, a pesar de se pueden usar columnas de destilación con un número bajo de bandejas en el presente procedimiento, las mejoras en el funcionamiento de los presentes sistemas de destilación, como se explica en más detalle a continuación, permiten conseguir un grado similar de separación al de con columnas con un número más alto de bandejas. De forma ventajosa, la aplicación del presente procedimiento incluye los beneficios de menos consumo de energía y menores costes de construcción.

En una realización alternativa, una o más de dichas columnas de destilación están divididas columnas de destilación de pared. Una columna como tal es un recipiente de destilación que tiene una partición vertical que separa un lado de la otra por una parte de la altura del recipiente. Aunque tal columna comprende un mayor número de bandejas, el uso de una sola columna como tal puede ser ventajoso con respecto a los costes de construcción y los requisitos energéticos.

En una realización preferida, una o más de dichas columnas de destilación son columnas de empaquetamiento. La columna de empaquetamiento se refiere a una columna empaquetada con partículas sólidas inertes.

Los evaporadores se usan como intercambiadores de calor para proporcionar calor a la parte inferior de dichas columnas de destilación. Llevan a ebullición el líquido de la parte inferior de una columna de destilación para generar vapores que se devuelven a la columna para llevar a cabo la separación de destilación. El evaporador recibe una corriente de líquido desde el fondo de la columna y puede vaporizar parcial o completamente esa corriente. El vapor por lo general proporciona el calor necesario para la vaporización. De acuerdo con la presente invención, una porción de la corriente de fondo obtenida en la columna de destilación se lleva a ebullición y dicha porción llevada a ebullición se devuelve a la columna de destilación.

De acuerdo con la presente invención, las corrientes separadas de monómero, opcionalmente comonómero, y diluyente se reciclan para uso posterior. La corriente de alimentación de vapor que se va a separar, por ejemplo procedente de los tanques de evaporación instantánea, también comprende cantidades pequeñas tanto de componentes pesados, por ejemplo, oligómeros, como de componentes más ligeros que incluyen N_2 , H_2 , y componentes ligeros tóxicos tales como O_2 , CO y CO_2 , y formaldehído. Tales componentes también se denominan en la presente memoria descriptiva como "componentes venenosos", porque tales componentes son perjudiciales para la actividad de un catalizador. La reintroducción de los mismos en un reactor de polimerización podría perturbar en gran medida la actividad del catalizador y por lo tanto reducir la eficacia de la polimerización. Por lo tanto, es de suma importancia tener un sistema de recuperación adaptado para recuperar corrientes de (co)monómero, y diluyente, con cantidades residuales de tales componentes venenosos que son apropiadas dependiendo de sus condiciones de reutilización en un procedimiento de polimerización, por ejemplo, dependiendo del reactor en el que se alimentan en un sistema bimodal.

De acuerdo con la presente invención, las diferentes corrientes de producto que contienen diluyente se separan de la corriente de alimentación y se pueden ser reutilizar en un procedimiento de polimerización para la preparación de polímero bimodal. Más en particular, de acuerdo con la presente invención, dicha corriente de alimentación que contiene hidrocarburos se separa en

I) una corriente de fondo que comprende diluyente de hidrocarburo sustancialmente libre de olefinas;

II) una corriente de vapor de cabeza que comprende monómero de olefina, diluyente de hidrocarburo y componentes tales como formaldehído, H_2 , N_2 , O_2 , CO y CO_2 ;

III) una primera corriente lateral que comprende diluyente de hidrocarburo y monómero de olefina; y

IV) una segunda corriente lateral que está sustancialmente libre de hidrógeno y comprende diluyente de hidrocarburo y monómero de olefina.

5 De acuerdo con una realización particular de la presente invención, la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos se condensa antes de ser separada en las corrientes de producto proporcionadas anteriormente.

10 En otra forma de realización preferida, dicha corriente de alimentación que contiene hidrocarburos se presenta en forma de una corriente de vapor de cabeza procedente de otra columna de destilación (primera), en la que la alimentación se ha sometido a condiciones de destilación adaptadas para eliminar a1) una corriente de fondo que comprende diluyente de hidrocarburo y uno o más comonómeros opcionales, y a2) una corriente de cabeza que comprende diluyente de hidrocarburo, monómero de olefina y componentes tales como H₂, N₂, O₂, CO, CO₂, y formaldehído.

Más en particular, preferiblemente, dicha corriente de vapor de cabeza obtenida en la etapa a2) se somete a las siguientes etapas antes de ser condensada por medio del condensador de cabeza de una segunda columna de destilación:

15 - la corriente de cabeza emitida desde la primera columna de destilación se condensa para formar un condensado y el condensado así formado se almacena en un tambor de reflujo (un primer separador) de la primera columna de destilación; el tambor de reflujo se adapta para separar una corriente de vapor y una corriente de líquido;

- la corriente de vapor se elimina de dicho primer separador,

20 - la corriente de vapor se condensa para formar un condensado y se almacena en un segundo separador adaptado para separar una corriente de vapor y una corriente de líquido;

- la corriente de líquido se retira de dicho segundo separador y esta corriente de líquido se separa en una primera corriente lateral y una corriente restante;

- la corriente restante se introduce en una segunda columna de destilación y se somete a condiciones de destilación.

25 En otras palabras, se elimina una porción del condensado almacenado en forma de corriente de líquido de dicho tambor de reflujo de la primera columna de destilación (primer separador) y se alimenta a la primera columna de destilación; mientras que otra porción del condensado almacenado se elimina del separador en forma de corriente de vapor. Esta corriente de vapor comprende monómero de olefina, diluyente de hidrocarburos y componentes tales como formaldehído, H₂, N₂, O₂, CO y CO₂. La última corriente de vapor es la que se vuelve a condensar otra vez por medio del condensador de cabeza de una segunda columna de destilación para formar un condensado y después se almacena en un tambor de reflujo de la segunda columna de destilación antes de separarse en las corrientes de producto proporcionadas anteriormente.

35 La corriente de fondo (I) comprende diluyente de hidrocarburo sustancialmente libre de olefinas. Los términos "diluyente de hidrocarburo sustancialmente libre de olefinas" o "diluyente libre de olefinas" o similares se usan en la presente memoria descriptiva como sinónimos para denotar el diluyente de hidrocarburo que contiene menos de 5 ppm en peso, y preferiblemente menos de 1 ppm en peso de monómero, y menos de 5000 ppm en peso, preferiblemente menos de 1000 ppm en peso y más preferiblemente menos de 100 ppm en peso de comonómero opcional. Esta corriente de fondo también es sustancialmente libre de hidrógeno, y en particular contiene sólo indicios de hidrógeno, por ejemplo menos de 10⁻² ppm, preferiblemente menos de 10⁻³ ppm de hidrógeno. La corriente de fondo de diluyente de hidrocarburo libre de olefinas, tal como isobutano, sustancialmente libre de indicios de monómero, tal como etileno y / o comonómero opcional tal como hexeno, y de componentes más ligeros, tales como hidrógeno, emitida de la columna de destilación, se puede enviar a un tanque de almacenamiento y usar posteriormente, por ejemplo, para el lavado de conductos y bombas de circulación en un reactor de polimerización, o para la preparación del catalizador por ejemplo, en calderines de lodo. Este diluyente libre de olefinas se puede reciclar también a una zona de polimerización, ya sea homo-polimerización o copolimerización, en cualquier lugar del procedimiento en el que se requiere diluyente puro, como la dilución del catalizador. Cuando se recicla en un procedimiento de polimerización bimodal de acuerdo con la presente invención, esta corriente de fondo se alimenta a dicho reactor en el que se prepara la fracción de poliolefina que tiene peso molecular más alto. De acuerdo con el presente procedimiento es posible reducir la cantidad de esta corriente de fondo.

Los componentes ligeros, tales como formaldehído, H₂, N₂, O₂, CO y CO₂ salen de la (segunda) columna de destilación con monómero residual y diluyente en forma de corriente de vapor de cabeza (II). Este vapor de cabeza sale a la parte superior de la columna de destilación. La corriente de cabeza se condensa preferiblemente para

formar un condensado y después se almacena. Por ejemplo, este condensado se pasa a un separador, también denominado tambor de reflujo o recipiente de condensado en la presente memoria descriptiva. Una porción de este condensado almacenado se retira, por ejemplo se retira de un separador, en forma de corriente de vapor que comprende monómero de olefinas, y componentes tales como formaldehído, H₂, N₂, O₂, CO y CO₂, y se envía a una unidad de recuperación de monómero, tal como por ejemplo, una unidad de recuperación de etileno (ERU) en el caso de la utilización de monómero de etileno. Estos componentes ligeros se tratan a continuación adicionalmente en la unidad de recuperación, que además separa los componentes ligeros del monómero restante y diluyente de hidrocarburos. Preferiblemente, la cantidad de monómero restante que se envía a una unidad de recuperación de monómero es inferior al 30%, preferiblemente inferior al 20%, preferiblemente inferior al 10%. El monómero y diluyente que se recuperan por medio de la unidad de recuperación se reutilizan preferentemente en el procedimiento de polimerización.

En un ejemplo, según las condiciones de la técnica anterior, la corriente transportada a una unidad de recuperación de etileno (ERU) comprende isobutano, etileno, hidrógeno, nitrógeno y metano. El etileno y el isobutano se recuperan adicionalmente en la ERU. El uso del procedimiento de la invención permite reducir la cantidad de etileno enviada a la ERU, ya que el monómero de etileno se recupera en una corriente lateral adicional (IV) separada de la columna. Preferiblemente, la cantidad de etileno restante que se envía a la ERU es inferior al 30%, preferiblemente inferior al 20%, preferiblemente inferior al 10%.

La corriente lateral (III) de diluyente de hidrocarburo emitida de la columna de destilación se envía por lo general a un tanque de almacenamiento y se usa después. Preferiblemente, la cantidad de componentes adicionales tales como H₂, N₂, O₂, CO y CO₂, formaldehído en la corriente lateral es preferiblemente inferior a 500 ppm, y por ejemplo comprendida entre 50 ppm y 500 ppm. En otra realización preferida, la cantidad de monómero restante en la corriente lateral es inferior al 10% en peso, por ejemplo comprendida entre el 5% y el 10% en peso. Las cantidades elevadas de monómero en el tanque de almacenamiento del producto de la corriente lateral pueden dar lugar a la evaporación y pérdida sustancial de monómero. Al mantener la cantidad de monómero en el producto de corriente lateral por debajo del 10%, se posibilita la reducción de la evaporación de monómero desde el tanque de almacenamiento y el almacenamiento del producto de la corriente lateral en condiciones atmosféricas.

El diluyente de hidrocarburo emitido en forma de corriente lateral que sale de la columna de destilación se recicla y se usa de acuerdo con la presente invención en forma de diluyente en un procedimiento de polimerización para la preparación de poliolefina bimodal, y preferiblemente se puede alimentar a ese reactor de polimerización en el que se prepara la fracción de poliolefina con peso molecular más bajo, por ejemplo, un segundo reactor.

También la corriente lateral (IV) de diluyente de hidrocarburo emitido de la columna de destilación se envía por lo general a un tanque de almacenamiento y se utiliza adicionalmente. Esta segunda corriente lateral está sustancialmente libre de hidrógeno y comprende diluyente de hidrocarburo y monómero de olefina. El término "sustancialmente libre de hidrógeno" o "diluyente de hidrocarburo sustancialmente libre de hidrógeno" o similar se usan como sinónimos en la presente memoria descriptiva para denotar el diluyente de hidrocarburo que contiene menos de 5 ppm en peso, y preferiblemente menos de 1 ppm en peso, e incluso más preferido menos de 0,5 ppm en peso de hidrógeno. En otra realización preferida, la cantidad de monómero restante en la segunda corriente lateral es inferior al 5% en peso, por ejemplo entre el 2% y el 5 % en peso.

El diluyente de hidrocarburo emitido en forma de segunda corriente lateral que sale de la columna de destilación, de acuerdo con la presente invención, se recicla y se usa como diluyente en un procedimiento de polimerización para la preparación de poliolefina bimodal, y preferiblemente se puede alimentar a ese reactor de polimerización en el que se prepara la fracción de poliolefina con peso molecular más alto, por ejemplo, un primer reactor.

En una realización preferida, se proporciona un procedimiento en el que dicha segunda corriente lateral se elimina del tercio superior de dicha segunda columna de destilación. Los solicitantes han demostrado que la eliminación de una corriente lateral de esta parte de la columna proporciona una corriente lateral que tiene la composición más óptima para ser reciclada en un reactor en el que se prepara la fracción de poliolefina con peso molecular más alto, por ejemplo, un primer reactor. En otra forma de realización, el presente procedimiento se lleva a cabo en un sistema de destilación, que comprende una o más columnas de destilación de bandejas. En un ejemplo, en el caso de la utilización de una columna de destilación que tiene 20 bandejas, el procedimiento proporciona que la segunda corriente lateral se retira de una bandeja de dicha columna de destilación que se selecciona de la bandeja superior 2^a a 7^a, preferiblemente de la bandeja superior 3^a y 6^a en dicha columna de destilación. Con "superior" en este contexto se entiende como contado desde la parte superior de dicha columna de destilación.

En una realización, el presente procedimiento se lleva a cabo en un sistema de destilación, que comprende dos columnas de destilación.

Todavía en otra realización, el presente procedimiento se lleva a cabo en un sistema de destilación, que comprende tres columnas de destilación.

Haciendo ahora referencia a las figuras, en **la Figura 1** se ilustra esquemáticamente una unidad de reciclado. La sección de reciclado ilustrada está compuesta por dos columnas de destilación 1, 2 y por una unidad de recuperación de monómero representada por la casilla 19. Las columnas de destilación son preferiblemente columnas de bandeja. La corriente de alimentación que contiene hidrocarburos 4 que se separará será, por lo general, una corriente de cabeza procedente de un tanque de evaporación instantánea y columnas de purga de un reactor de polimerización (no mostrado). Una primera columna de destilación 1 presenta un corte en bruto entre una mezcla de diluyente tal como isobutano, comonómero tal como hexeno y los componentes pesados, que salen en forma de producto de fondo líquido 5. El producto de fondo pesado 5 se puede tratar adicionalmente (no se muestra). El monómero restante, junto con parte de diluyente y todos los componentes ligeros, sale de la parte superior de la primera columna de destilación 1 en forma de una corriente de vapor 6 para una separación adicional. Esta corriente de cabeza 6 de la primera columna de destilación 1 se enfría en un condensador de cabeza 107. La corriente 7 en la salida del condensador se recoge en un tambor de reflujo 108. El tambor de reflujo 108 está adaptado para separar la corriente 7 en una corriente de líquido 8 y una corriente de vapor 106. La corriente de líquido 8 del tambor de reflujo se usa como reflujo para la primera columna de destilación 1 y la corriente de vapor 106 obtenida a la salida del tambor de reflujo 108 se envía a una segunda columna de destilación. Sin embargo, esta corriente de vapor 106 no se alimenta directamente a la segunda columna de destilación como tal, sino que primero se condensa en un condensador de cabeza 207. El condensador de cabeza 207 de la segunda columna de destilación 2 recibe de esta forma la corriente de vapor 106 desde el tambor de reflujo 108 de la primera columna de destilación 1 y opcionalmente también una corriente de cabeza 12 de la segunda columna de destilación (que se describirá más adelante). Así pues, una corriente de cabeza 12, que se describirá más adelante, se combina con la corriente 106 para pasar a través de un condensador 207 y e introducirse en un separador 208. La corriente 13 a la salida del condensador 207 de la segunda columna de destilación se recoge en un tambor de reflujo 208, preferiblemente diferente al tambor de reflujo de la primera columna de destilación descrito anteriormente. Este tambor de reflujo 208 está adaptado para separar una corriente de líquido 15 y una corriente de vapor 14. La corriente de líquido se retira del tambor de reflujo 208 de la segunda columna de destilación 2 y luego se divide (se separa) en una primera corriente lateral 9 que comprende diluyente de hidrocarburo y monómero de olefina; y una corriente restante 16. La corriente restante 16 se usa en forma de reflujo a la segunda columna de destilación 2. En otras palabras, una parte del condensado líquido 15 que comprende monómero, diluyente y los componentes más ligeros, tales como formaldehído, N_2 , H_2 , y componentes tales como O_2 , CO y CO_2 se pasa desde el recipiente de condensado 208 como alimentación a la segunda columna de destilación 2.

El diluyente, componentes más ligeros, tales como H_2 y cantidades residuales de monómero, se eliminan en forma de una corriente lateral de líquido 9 desde el recipiente de condensado 208. Esta corriente lateral 9 se puede introducir en un recipiente de almacenamiento para el almacenamiento y posterior manipulación. Preferiblemente, esta corriente lateral comprende menos del 10% en peso de monómeros y menos de 500 ppm en peso de hidrógeno. Esta primera corriente lateral 9 se recicla, por lo general, en un reactor de polimerización. Preferiblemente, cuando esta corriente 9 se recicla en un procedimiento de polimerización para la preparación de poliolefina bimodal, que comprende al menos dos fracciones de poliolefina diferentes que se han obtenido en dos reactores de polimerización diferentes conectados entre sí en serie, y en el que una de dichas fracciones tiene un peso molecular más alto que dicha otra fracción, se vuelve a utilizar en el procedimiento de polimerización en el que se prepara la otra fracción de poliolefina. La corriente de vapor 14 separada del tambor de reflujo 208 de la segunda columna de destilación 2 se enfría adicionalmente en un condensador de purga (no mostrado), antes de enviarse a una unidad de recuperación de monómeros 19 en la que el monómero se recupera y los componentes ligeros tales como H_2 y N_2 se envían a combustión.

Las condiciones dentro de la columna de destilación 2 son tales que se generarán diferentes corrientes de producto. El diluyente sustancialmente puro, denominado diluyente "sustancialmente libre de olefinas" se obtiene en forma de producto de fondo líquido 11. Esta corriente de fondo 11, que comprende diluyente sustancialmente libre de monómero de olefina, se elimina de una porción inferior de la columna de destilación 2. Esta corriente de fondo se puede pasar a través de un intercambiador de calor enfriado con agua (no se muestra), e introducir en el recipiente (no se muestra) para el almacenamiento y posterior manipulación. La segunda columna de destilación 2 comprende además dispositivos para proporcionar la reebullición de una porción de la corriente de fondo 11 según una velocidad de flujo de vapor controlada. Por ejemplo, de acuerdo con la invención una porción de corriente de fondo 11 se pasa a través de un intercambiador de calor calentado con vapor 18 y vuelve a la columna de destilación por medio del conducto 17. El diluyente restante sale de la columna 2 en forma de una segunda corriente lateral de líquido 10, que está sustancialmente libre de hidrógeno. De acuerdo con una realización preferida, esta corriente lateral 10 se elimina de un tercio superior de la columna de destilación 2 por medio de un conducto (no se muestra) y se introduce en el recipiente (no se muestra) para almacenamiento y posterior manipulación, por ejemplo de la tercera, cuarta, quinta o sexta bandeja superior de dicha columna de destilación 2. Los componentes ligeros tales como formaldehído, H_2 , N_2 , O_2 , CO y CO_2 salen de la columna de destilación 2 con monómero de olefina y parte de diluyente residual en forma de corriente de vapor 12, que de acuerdo con otra realización de la invención se pueden condensar adicionalmente por medio de un condensador 207. La corriente de

vapor 13 se envía después al separador 208.

Una corriente de vapor condensable 14 se separa del separador 208, pasa a través de un condensador de purga (no se muestra) para la recuperación de la mayor parte del diluyente arrastrado, y después se trata adicionalmente en una unidad de recuperación de monómero de olefina 19.

- 5 El procedimiento de destilación en la segunda columna de destilación permite así separar el diluyente sustancialmente libre de olefinas en una corriente de fondo 11, así como el diluyente que contiene cantidades residuales de monómero de olefina y una baja cantidad de hidrógeno, por ejemplo menos de 5 ppm, en una corriente lateral 10 y también el diluyente que contiene cantidades residuales de monómero de olefina y cantidades algo mayores de hidrógeno en una corriente lateral 9. Tanto el diluyente sustancialmente libre de olefinas 11 como el diluyente 10 se pueden reciclar y reutilizar en un procedimiento de polimerización para la preparación de poliolefina bimodal, en particular en el reactor en el que se prepara la fracción de poliolefina que tiene el peso molecular más alto. El diluyente 9 también se puede reciclar y reutilizar en un procedimiento de polimerización de preparación de poliolefina bimodal, en particular en el reactor en el que se prepara la fracción de poliolefina que tiene el peso molecular más bajo. En una realización particularmente preferida, se puede evitar la unidad de recuperación de monómero 19. La separación de la corriente lateral 10 que comprende monómero y diluyente disminuye drásticamente la corriente 14, llevando a un procedimiento competitivo en lo que se refiere a la recuperación de monómero sin la necesidad de tener una unidad de recuperación de monómero.

- 20 Como se ilustra en la Figura 2, una unidad de reciclado puede estar compuesta por tres columnas de destilación 1, 2, 3, además de una unidad de recuperación de monómero representada por la casilla 19. La corriente de alimentación que contiene hidrocarburos 4, que se va a separar, generalmente será una corriente de cabeza procedente de un tanque de evaporación instantánea y columnas de purga de un reactor de polimerización, en el que una corriente que contiene disolvente, polímeros y monómeros sin reaccionar se evapora de forma instantánea o se trata de otro modo para eliminar el disolvente o diluyente y monómeros de la misma. Una primera columna de destilación 1 presenta un primer corte en bruto entre una mezcla de diluyente, comonómero y los componentes pesados, que salen en forma de producto de fondo de líquido 5. El producto de fondo pesado se trata además en una columna de destilación 3 y se separa en tres corrientes de producto: vapor de diluyente que sale como producto superior 22 se enfrían primero en el condensador de cabeza 307 de la tercera columna de destilación. Después, la corriente 23 a la salida de este condensador 307 se recoge en un tambor de reflujo 308 de la tercera columna de destilación 3. Este tambor de reflujo 308 está adaptado para separar y recoger la corriente totalmente condensada 23. Este líquido sale entonces del tambor de reflujo 308 en forma de corriente de líquido 24. La corriente de líquido 24 se puede dividir adicionalmente en una primera corriente de líquido 26 que se envía en forma de reflujo a la tercera columna de destilación y una segunda corriente de líquido 25 que se puede reciclar a la primera columna de destilación.

- 35 Una corriente de comonómero líquido purificado 21 se recupera de una bandeja justo por encima del depósito de la columna y se envía a almacenamiento para reciclado al reactor(es) de polimerización. Los componentes pesados 20 se recuperan desde el depósito de la columna con el procedimiento de drenaje que se desencadena a alta temperatura en el fondo de la columna.

- 40 El monómero restante, diluyente, con todos los componentes ligeros, que sale de la parte superior 6 de la primera columna de destilación 1, se envía a una columna de destilación 2 en forma de una corriente de vapor para la separación adicional de acuerdo con el procedimiento que se describe para la figura 1. La corriente se condensará y se separará al menos dos veces en un ciclo de condensador / separación antes de entrar en dicha segunda columna de destilación 2 y se tratará de igual manera como se ha explicado para la figura 1. La columna de destilación 2 se usa para generar cuatro corrientes de producto el diluyente sustancialmente puro, denominado diluyente "sustancialmente libre de olefinas" se obtiene en forma de producto de fondo líquido 11. Los componentes ligeros tales como formaldehído, H₂, N₂, O₂, CO y CO₂ salen de la columna de destilación 2 con monómero de olefina y parte de diluyente residual en forma de corriente de vapor 12, que de acuerdo con una realización de la invención se condensan adicionalmente antes de ser purificados adicionalmente y separados en una unidad de recuperación de monómero representada por la casilla 19. El diluyente restante sale de la columna 2 en forma de una corriente lateral de líquido 10. Además, una corriente lateral separada de diluyente y monómero 9 también se recicla y vuelve a usar en un procedimiento de polimerización.

Esta invención se puede ilustrar adicionalmente por medio del siguiente ejemplo de una realización preferida de la invención, aunque se entenderá que este ejemplo se incluye meramente con fines ilustrativos y no pretende limitar el alcance de la invención, a menos que se indique específicamente otra cosa.

Ejemplo

- 55 Este ejemplo ilustra la separación de una corriente de alimentación que contiene hidrocarburos de acuerdo con un procedimiento de la invención en a) una primera corriente lateral que comprende isobutano y etileno; b) una

segunda corriente lateral que está sustancialmente libre de hidrógeno y comprende isobutano y etileno, c) una corriente de fondo que comprende isobutano sustancialmente libre de etileno, y d) una corriente de vapor de cabeza que comprende isobutano y etileno y componentes tales como formaldehído, H₂, N₂, O₂, CO y CO₂. Una sección de reciclado de acuerdo con una realización de la invención en la que se lleva a cabo dicho procedimiento, se ilustra en la Figura 1. Esta disposición de la sección de reciclado se puede usar para recuperar una gran parte o la mayor parte del isobutano con pérdidas minimizadas de etileno.

En este ejemplo, la segunda corriente lateral se retira de la 6^a bandeja (contando desde la parte superior) de la segunda columna. En tal caso, se calculó que sería necesario un consumo de vapor del calderín de 800 kg / hora y que la velocidad de flujo total resultante enviado a la ERU ascendería a unos 325 kg / hora. Estos valores calculados se pueden comparar a las condiciones aplicadas en un sistema de reciclado en el que no se separa una segunda corriente lateral, lo que significa que el conducto 10 está entonces ausente y esta velocidad de flujo se añade entonces a la existente en la columna a través del conducto 11. En ese último caso, el caudal de vapor alcanza 1500 kg / hora y el caudal a la ERU está por encima de 700 kg / hora.

Estos valores ilustran que la separación de una segunda corriente lateral sustancialmente libre de hidrógeno permite de forma ventajosa reducir sólidamente la necesidad neta de isobutano libre de etileno (corriente de fondo). Esto hace que sea posible reducir el consumo de vapor en la (segunda) columna de destilación, incluso en más de 700 kg / hora. Además, esta segunda corriente lateral recogerá parte de etileno y reducirá de forma significativa, preferiblemente en más del 50%, la corriente de vapor incondensable, que todavía contiene hidrógeno, que se elimina del separador de la segunda columna de destilación. Por lo tanto la pérdida de etileno se reducirá sustancialmente.

La Tabla 1 proporcionada a continuación compara la composición de una segunda corriente lateral (10 en la FIG. 1), separada de acuerdo con el presente procedimiento, y en comparación con una corriente lateral convencional emitida en un sistema de reciclado convencional.

Tabla 1

	Corriente lateral de acuerdo con la invención	Corriente lateral convencional
Hidrógeno (ppm)	0,33	318,54
Etileno (% en peso)	2,83	7,28
Isobutano (% en peso)	97,16	92,65
Hexeno (ppm)	0,02	0,02

Como se ilustra en la Tabla 1, tener una primera corriente lateral adicional (9) permite separar una segunda corriente lateral (10) desde la parte superior de una columna de destilación que comprende isobutano y etileno, pero que está sustancialmente libre de hidrógeno. En comparación, en un sistema convencional, una corriente lateral separada de una columna de destilación contiene aproximadamente cantidades similares de isobutano y etileno, pero contiene mucho más hidrógeno.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para reciclar corrientes de producto separadas de una corriente de alimentación que contiene hidrocarburos que comprende monómero de olefina, uno o más comonómeros de olefina opcionales, diluyente de hidrocarburo y componentes tales como H₂, N₂, O₂, CO, CO₂ y formaldehído, en el que dicha corriente de alimentación que contiene hidrocarburos es separada mediante las etapas de:

a) introducir dicha corriente de alimentación a una primera columna de destilación (1) para someter dicha alimentación a condiciones de destilación adecuadas para eliminar

a1) una corriente de fondo (5) que comprende diluyente de hidrocarburo y uno o más comonómeros opcionales, y

a2) una corriente de cabeza (6) que comprende diluyente de hidrocarburo, monómero de olefina y componentes tales como H₂, N₂, O₂, CO, CO₂, y formaldehído;

b) condensar la corriente de cabeza (6) emitida de la primera columna de destilación (1) en la etapa a2) para formar un condensado y almacenar dicho condensado en un separador (108) adaptado para separar una corriente de vapor (106) y una corriente de líquido (8);

c) eliminar de dicho separador (108) dicha corriente de vapor (106) que comprende monómero de olefina, diluyente de hidrocarburo y componentes tales como formaldehído, H₂, N₂, O₂, CO y CO₂;

d) condensar la corriente de vapor (106) eliminada en la etapa c) para formar un condensado (13) y almacenar dicho condensado en un separador (208) adaptado para separar una corriente de vapor (14) y una corriente de líquido (15);

e) eliminar de dicho separador (208) dicha corriente de líquido (15) de la etapa d);

f) separar dicha corriente de líquido (15) en una primera corriente lateral (9) que comprende diluyente de hidrocarburo y monómero de olefina, y una corriente restante (16);

g) introducir dicha corriente restante (16) en una segunda columna de destilación (2) y someter dicha corriente restante (16) a condiciones de destilación adaptadas para eliminar

g1) una corriente de fondo (11) que comprende diluyente de hidrocarburo sustancialmente libre de olefinas,

g2) una segunda corriente lateral (10) sustancialmente libre de hidrógeno que comprende diluyente de hidrocarburo y monómero de olefina, y

g3) una corriente de vapor de cabeza (12) que comprende monómero de olefina, diluyente de hidrocarburo y componentes tales como formaldehído, H₂, N₂, O₂, CO y CO₂,

además en el que dicha primera (9) y dicha segunda (10) corrientes laterales se reciclan en un procedimiento de polimerización para preparar poliolefina bimodal que comprende al menos dos fracciones de poliolefina diferentes que se han obtenido en dos reactores de polimerización diferentes conectados entre sí en serie, y en el que una de dichas fracciones tiene un peso molecular mayor que dicha otra fracción, y en el que dicha segunda corriente lateral (10) se reutiliza en el procedimiento de polimerización en el que se prepara la fracción de poliolefina que tiene peso molecular más alto, y en el que dicha primera corriente lateral (9) se reutiliza en el procedimiento de polimerización en el que se prepara la otra fracción de poliolefina.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las etapas de

h) condensar la corriente de vapor de cabeza (12) obtenida en la etapa g3), opcionalmente mezclada con la corriente de vapor (106) eliminada en la etapa c) para formar un condensado, y almacenar el condensado así formado en un separador (208); y

i) someter el condensado almacenado obtenido en la etapa h) a las etapas e) a g).

3. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que dicha segunda corriente lateral de la etapa g2) (10), comprende al menos el 2% en peso de monómero de olefina, y preferiblemente al menos el 3% en peso de monómero de olefina.

4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicha segunda corriente lateral de la etapa g2) (10) comprende como máximo 5 ppm en peso de hidrógeno, y preferiblemente como máximo 1 ppm en peso de hidrógeno.

5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicha primera corriente lateral de la etapa f) (9) comprende menos del 10% en peso de monómero de olefina.
6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicha primera corriente lateral de la etapa f) (9) comprende menos de 500 ppm en peso de hidrógeno.
- 5 7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicha corriente de fondo de la etapa g1) (11) comprende menos de 5 ppm de monómero de olefina y, opcionalmente, menos de 5000 ppm de comonómero de olefina.
8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicha segunda corriente lateral de la etapa g2) (10) se retira del tercio superior de dicha segunda columna de destilación.
- 10 9. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en el que dicha corriente de fondo de la etapa g1) (11) se vuelve a utilizar en un procedimiento de polimerización para preparar poliolefina bimodal que comprende al menos dos fracciones de poliolefina diferentes que se han obtenido en dos reactores de polimerización diferentes conectados entre sí en serie, y en el que una de dichas fracciones tiene peso molecular más alto que dicha otra fracción, y en el que dicha corriente de fondo (11) se vuelve a usar en el procedimiento de polimerización en el que se prepara la fracción de poliolefina que tiene peso molecular más alto.
- 15 10. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende la etapa de eliminar del condensado almacenado en la etapa d) una corriente de vapor (14) que comprende monómero de olefina, y componentes tales como formaldehído, H₂, N₂, O₂, CO y CO₂; y la recuperación del monómero de olefina de dicha corriente de vapor (14).
- 20 11. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende introducir la corriente de fondo (5) de la etapa a1) en una tercera columna de destilación (3) para someter dicha corriente de fondo (5) a condiciones de destilación adaptadas para eliminar
 - 1) una corriente lateral (21) que comprende uno o más comonómeros opcionales,
 - 2) una corriente de cabeza (22) que comprende diluyente de hidrocarburo y, opcionalmente comonómero, y
 - 25 3) una corriente de fondo (20) que comprende componentes pesados.
12. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que dicha corriente de alimentación que contiene hidrocarburos (4) que comprende monómero de olefina, uno o más comonómeros de olefina opcionales y diluyente de hidrocarburo es una corriente de efluente obtenida de un procedimiento de polimerización para la preparación de poliolefina monomodal o bimodal.
- 30 13. Uso de un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en un procedimiento de polimerización para la preparación de poliolefina bimodal que comprende al menos dos fracciones de poliolefina diferentes que se han obtenido en dos reactores de polimerización diferentes conectados entre sí en serie, y en el que una de dichas fracciones tiene peso molecular más alto, que comprende las etapas de:
 - alimentar un monómero de olefina, un diluyente, al menos un catalizador de polimerización, opcionalmente hidrógeno, y uno o más comonómero(s) de olefina opcional(es) a un primer reactor,
 - 35 - polimerizar dicho monómero de olefina en dicho primer reactor para producir una suspensión de polímero que comprende una primera fracción de poliolefina en el diluyente,
 - transferir dicha suspensión de polímero de dicho primer reactor a un segundo reactor,
 - alimentar un monómero de olefina, un diluyente, opcionalmente hidrógeno, y uno o más comonómero(s) de olefina opcional(es) a dicho segundo reactor,
 - 40 - polimerizar dicho monómero de olefina y dicho uno o más comonómero(s) de olefina opcional(es) en dicho segundo reactor para producir una suspensión que comprende una segunda fracción de poliolefina en el diluyente, teniendo dicha segunda fracción de poliolefina un peso molecular diferente al de la fracción de poliolefina producida en dicho primer reactor, y
 - 45 - descargar de dicho segundo reactor una suspensión que comprende poliolefina bimodal en dicho diluyente,
 - recuperar la poliolefina bimodal de la suspensión por medio de la separación de al menos una mayor parte del diluyente de la suspensión en una corriente de alimentación que contiene hidrocarburos, y
 - someter dicha corriente de alimentación que contiene hidrocarburos a un procedimiento de acuerdo con

cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

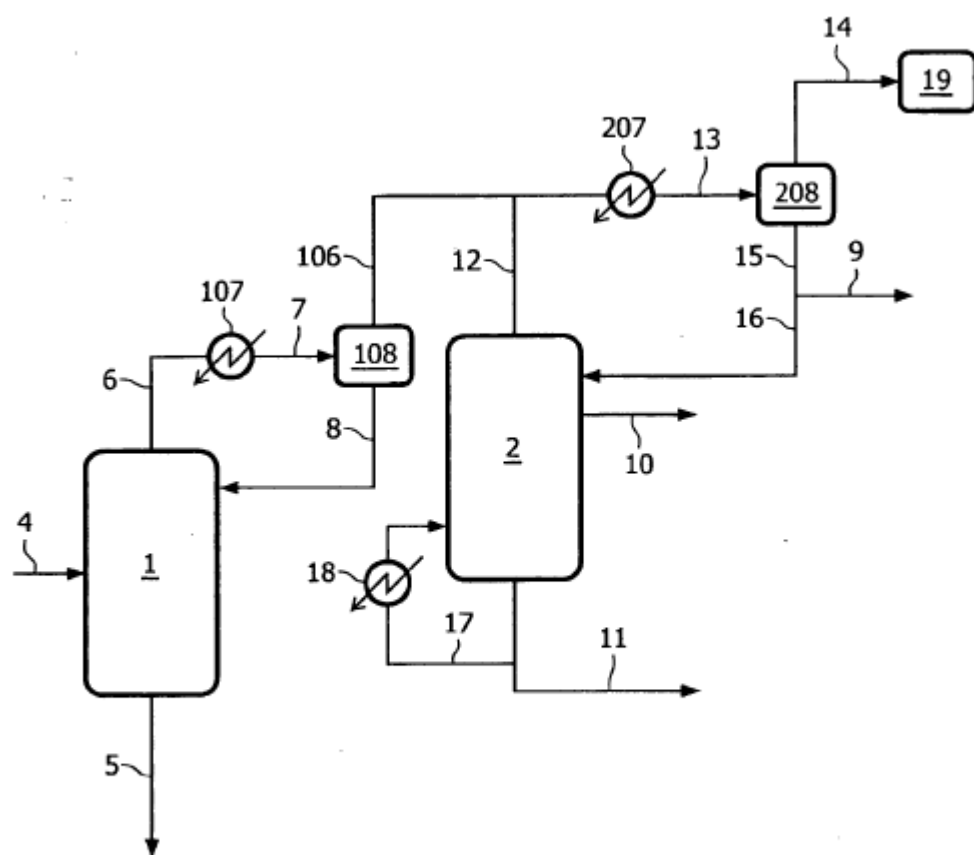


FIG. 1

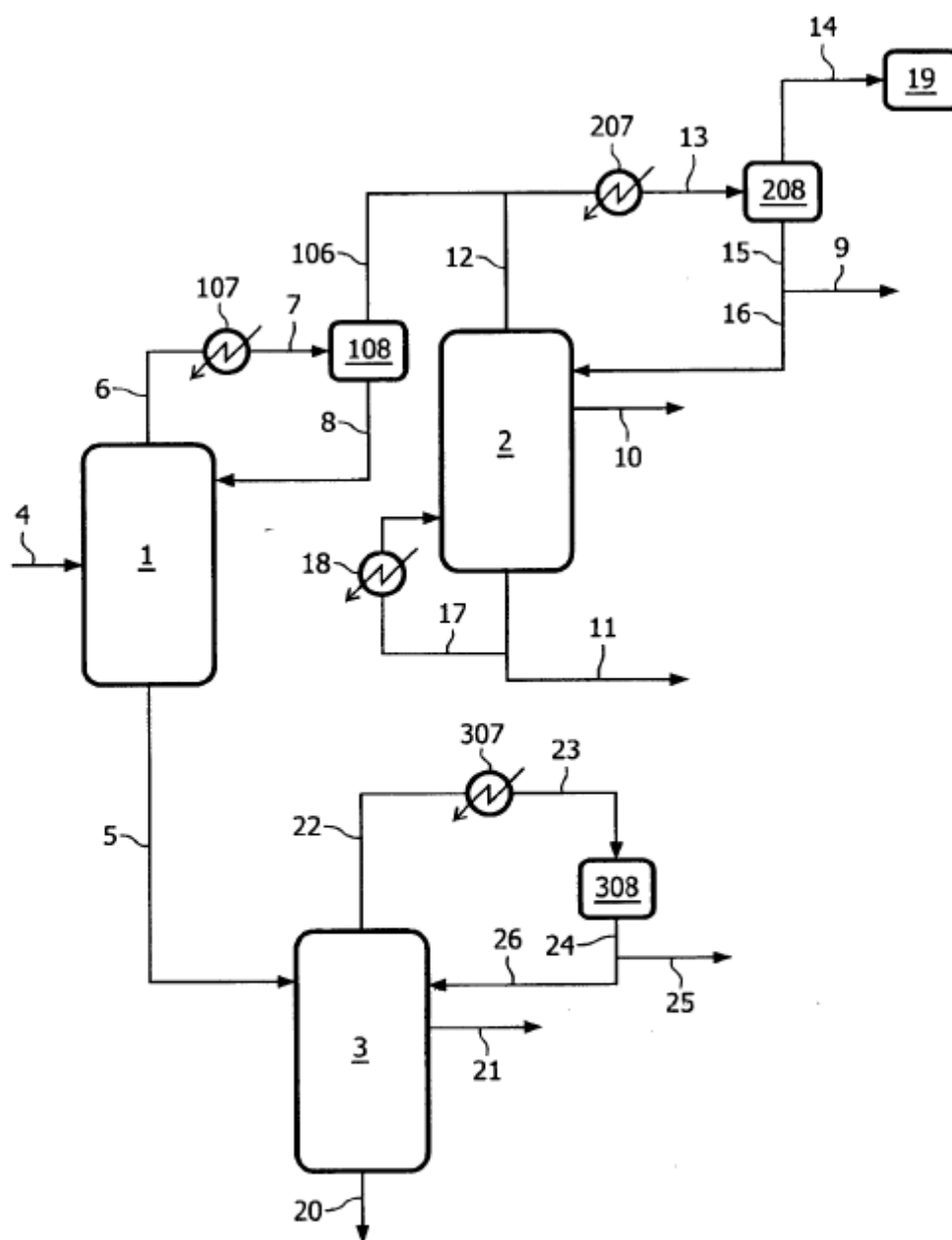


FIG. 2