

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 789**

51 Int. Cl.:

C08F 2/01 (2006.01)

C08F 2/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2013 PCT/EP2013/054649**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.09.2013 WO13135564**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2013 E 13707683 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.08.2016 EP 2825569**

54 Título: **Proceso para el tratamiento de corrientes de alimentación para un reactor 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:

16.02.2017

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 2 601 789 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para el tratamiento de corrientes de alimentación para un reactor de polimerización

La presente invención se refiere a un proceso para la introducción de alimentaciones líquidas a un proceso de polimerización.

- 5 Se conoce bien la producción de polvo de polímero mediante reacciones de polimerización de monómeros en presencia de catalizador. Por ejemplo, se conocen procesos y se efectúan ampliamente en forma comercial usando tanto reactores de lecho fluidificado como reactores de fase en suspensión.

10 En un proceso de polimerización en suspensión, por ejemplo, la polimerización se lleva a cabo en un tanque en agitación o, preferentemente, un reactor en bucle continuo en el que se hace circular una suspensión de partículas de polímero en un medio líquido que comprende un diluyente hidrocarburo. Durante el transcurso de la polimerización, se genera polímero fresco mediante la polimerización catalítica del monómero y el producto polímero se retira del reactor mediante la eliminación de una parte de la suspensión.

La suspensión extraída puede tratarse para separar las partículas de polímero del diluyente hidrocarburo y otros componentes, tales como monómeros sin reaccionar, que generalmente se desea sean reciclados al proceso.

- 15 Un proceso de polimerización incluye generalmente sistemas de alimentación para monómero y comonómero frescos, así como para líquidos inertes frescos. Las alimentaciones frescas de monómero y comonómero por ejemplo se alimentan al proceso de polimerización para sustituir el monómero y comonómero consumidos en la reacción. Aunque los líquidos inertes no reaccionan pueden perderse fuera del sistema en purgas o como cantidades residuales en el polímero pasado al almacenamiento y procesamiento aguas abajo.

20 De ese modo es común tener alimentaciones frescas para cada uno de los componentes del proceso. Las alimentaciones frescas se tratan normalmente para eliminar componentes que puedan actuar como venenos en el proceso de polimerización, o que, incluso si no son venenos, puedan acumularse de otra forma en el proceso y requerir que se realicen purgas mayores. (A menos que la separación de los componentes sea muy eficiente, cualquier incremento en las tasas de purga es probable que conduzca asimismo a crecientes pérdidas de los materiales útiles.)

El documento US 6051631, por ejemplo, desvela un proceso para tratar corrientes de fluidos para eliminar componentes indeseables, en particular para tratar corrientes de monómeros, comonómeros y diluyentes a un proceso de polimerización.

30 En general, el tratamiento comprende el paso de corrientes respectivas a un lecho de tratamiento, que comprende normalmente un lecho fijo de un disolvente adecuado para las impurezas que se desea eliminar. Pueden proporcionarse dos o más lechos de tratamiento para una alimentación particular en paralelo para permitir que uno se esté regenerando mientras el otro está en uso, tal como se describe en el documento US 6051631. Es posible también que ciertas corrientes, como un diluyente y comonómero, puedan mezclarse y pasarse a un lecho de tratamiento común, tal como se describe también en el documento US 6051631.

35 Las corrientes tratadas se pasan a continuación al reactor (o reactores en donde hay más de uno presente).

Los presentes inventores han descubierto que la introducción de líquidos frescos a un proceso de polimerización puede conseguirse ventajosamente no pasando directamente dichas corrientes al reactor sino pasándolos en su lugar a un separador a baja presión que ya está presente en la parte de baja presión del sistema de recuperación de un proceso de polimerización.

40 Así, en un primer aspecto, la presente invención proporciona un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 para la introducción de una alimentación fresca seleccionada entre un comonómero fresco y un hidrocarburo inerte fresco a un reactor de polimerización, proceso que comprende hacer pasar dicha alimentación fresca y una corriente del proceso que comprende un primer componente seleccionado entre hidrógeno, nitrógeno y metano y un segundo componente que es un monómero a un separador a una presión de 0,4 MPa (4 bar) o menor para producir una

45 primera corriente que comprende la mayoría del primer componente y una segunda corriente que comprende la mayoría de la alimentación fresca y la mayoría del segundo componente, y hacer pasar la segunda corriente al reactor de polimerización.

50 En este primer aspecto, la alimentación fresca se pasa a una etapa de separación a una presión de 0,4 MPa (4 bar) o menor con una corriente del proceso que comprende el primer y el segundo componentes. Esto se realiza preferentemente mediante la mezcla de la alimentación fresca y la corriente procesada para formar una corriente mezclada que se pasa al separador.

El término "fresco" tal como se usa en el presente documento significa una alimentación/componente que se pasa al reactor por primera vez y puede contrastarse con corrientes del proceso que contienen componentes recuperados del efluente del reactor, normalmente para reciclado. Sin embargo, en evitación de dudas las corrientes "frescas" pueden haberse sometido a pre-tratamientos para reducir impurezas.

5 La expresión "corriente del proceso" tal como se usa en el presente documento significa una corriente que está presente en el sistema de reciclado y recuperación mediante la que se reciclan al reactor componentes que se desea recuperar del efluente del reactor. La corriente del proceso comprende un primer componente seleccionado entre hidrógeno, nitrógeno y metano. Preferentemente el primer componente es nitrógeno. Sin embargo, más generalmente, hidrógeno, nitrógeno y metano pueden estar todos ellos presentes en la corriente del proceso. La corriente del proceso comprende un segundo componente que es un monómero.

15 La corriente del proceso comprende generalmente un cierto número de otros componentes que están presentes en el reactor de polimerización. Así, en donde se alimenta un comonómero al proceso entonces la corriente del proceso comprende también generalmente el comonómero. Otros componentes que pueden estar presentes incluyen impurezas asociadas con los componentes principales en el reactor. Por ejemplo alcanos tales como etano y propano pueden estar presentes como impurezas en las alimentaciones de etileno, y el butano y el hexano pueden estar presentes como impurezas en 1-buteno y 1-hexeno, respectivamente. La presente invención es particularmente aplicable a la polimerización de olefinas en fase de gas o reactores de fase en suspensión.

20 El reactor de polimerización es preferentemente un reactor de polimerización de fase en suspensión. El hidrocarburo inerte es preferentemente isobutano.

En evitación de cualquier duda, en donde está presente más de una olefina en la reacción de polimerización, el término "monómero" tal como se usa en el presente documento, se refiere a la olefina que está presente en el polímero formado en la mayor cantidad, y puede hacerse referencia a ella también como el "monómero principal".

25 El monómero es preferentemente etileno o propileno, más preferentemente etileno. El término "comonómero" tal como se usa en el presente documento, se refiere a olefinas distintas del monómero que pueda estar presente. Puede estar presente más de un comonómero.

Donde el monómero es etileno, el propileno puede ser el comonómero, pero el comonómero se selecciona preferentemente entre 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, siendo el más preferido 1-hexeno.

30 Donde el propileno es el monómero, el comonómero se selecciona preferentemente entre etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

El comonómero es preferentemente 1-hexeno.

35 El término "separador" tal como se usa en el presente documento significa una unidad de proceso en la que puede tener lugar la separación de las corrientes de vapor y líquido. De ese modo, al menos inicialmente, la primera corriente se recupera en forma de vapor (gas) del separador, mientras que la segunda corriente se recupera en forma líquida. Ejemplos de "separador" incluyen recipientes de separación vapor/líquido y columnas de fraccionamiento. En el recipiente de separación vapor/líquido se separa una mezcla de vapor y líquido permitiendo que se forme una fase líquida en la base del recipiente con una fase de vapor por encima. La fase líquida puede extraerse entonces fácilmente de la base, y del vapor sobre ella. Esta puede considerarse como un recipiente de separación de "etapa simple" en la que el recipiente puede considerarse que comprende solamente una etapa de contacto. En la columna de fraccionamiento, por el contrario, se proporcionan múltiples etapas en las que el vapor que pasa hacia arriba contacta con el líquido de condensación que fluye hacia abajo, de modo que el vapor queda enriquecido con los componentes más volátiles y el líquido queda enriquecido con los componentes más pesados.

45 Preferentemente, el separador no es una columna de fraccionamiento, y más preferentemente es un recipiente de separación de etapa simple, y el más preferido un recipiente de separación vapor/líquido. En particular, las ventajas detalladas adicionalmente en el presente documento se producen cuando se usa una columna de fraccionamiento en lugar de un recipiente de separación vapor/líquido u otra de etapa simple. El "separador" puede considerarse también como un "separador de ligeros", con lo que, tal como se usa en el presente documento, se quiere indicar un separador que se hace funcionar para proporcionar una separación de los "ligeros" además del monómero, tales como hidrógeno, nitrógeno y metano, del monómero y componentes más pesados. Tal como se usa en el presente documento "ligeros" significa propano y moléculas que tengan un peso molecular mayor que el propano. El concepto general de "separadores de ligeros" para la separación de los componentes ligeros en los procesos de polimerización es bien conocido (junto con "separadores de pesados" para la separación de los componentes "pesados"). Un ejemplo de sistema de ese tipo se muestra por el documento US 6.292.191 aunque en este documento las columnas de ligeros se hacen funcionar para retirar hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y etileno del

diluyente para dar una corriente purificada, libre de olefina, de diluyente, mientras que en la presente invención los ligeros distintos del etileno, tales como hidrógeno, nitrógeno y metano, se separan del etileno (y componentes más pesados).

5 En el separador de la presente invención la mayoría de la alimentación fresca y la mayoría del segundo componente (monómero) se recuperan en la segunda corriente y la mayoría del primer componente en la primera corriente. El proceso de la presente invención da como resultado una separación del primer componente del segundo componente (monómero) mejorada.

10 La presente invención puede aplicarse a un reactor/proceso de polimerización en fase de gas. En un proceso de polimerización en fase de gas el hidrocarburo inerte fresco puede ser un componente que se utiliza como un líquido condensable en el proceso. Dichos componentes se añaden al reactor en forma líquida, y se vaporizan en él, eliminando calor de la reacción. Ejemplos preferidos de dichos componentes son los butanos, pentanos y hexanos, y preferentemente pentanos y hexanos.

15 En un proceso de polimerización en suspensión, el hidrocarburo inerte fresco puede ser un componente que se utiliza como un diluyente en el proceso. Dichos componentes se añaden al reactor y forman parte del medio líquido de la suspensión en el reactor. Ejemplos preferidos de dichos componentes para su uso como diluyentes son butanos, especialmente isobutano, pentanos, hexanos y mezclas de los mismos. El isobutano es el más preferido.

20 La corriente del proceso en la presente invención es preferentemente una corriente de proceso a baja presión, mediante lo que se quiere indicar una corriente de proceso que está a una presión de menos de 0,5 MPa (5 bar) incluso previamente al separador, preferentemente una presión de 0,4 MPa (4 bar) o menor. La corriente de proceso a baja presión es preferentemente una corriente que surge del sistema de recuperación de baja presión del proceso de polimerización, tal como se describe adicionalmente a continuación.

25 Será evidente que la alimentación fresca a ser alimentada será o comprenderá un componente que puede estar, y generalmente estará, ya presente en la corriente del proceso. De ese modo, cuando la alimentación fresca es un hidrocarburo inerte, el hidrocarburo inerte correspondiente también estará generalmente en la corriente del proceso. De modo similar, cuando la alimentación fresca es un comonómero, el comonómero correspondiente estará también generalmente presente en la corriente del proceso.

Preferentemente la presente invención se aplica a un proceso/reactor de polimerización de fase en suspensión. En un proceso de suspensión, el hidrocarburo inerte fresco preferentemente es isobutano.

30 La alimentación fresca es preferentemente un comonómero fresco. Más preferentemente, tanto el comonómero fresco como el hidrocarburo inerte fresco se hacen pasar al separador con la corriente del proceso.

En particular, se ha descubierto sorprendentemente que pasando las alimentaciones frescas al separador con las corrientes del proceso se recupera en la primera corriente una concentración incrementada del primer componente. Al mismo tiempo, se reduce la pérdida de más componentes deseados, tal como etileno e hidrocarburos más pesados.

35 Por ejemplo, y en particular, pasando un comonómero tal como 1-hexeno al separador se ha descubierto sorprendentemente un incremento en la concentración del nitrógeno recuperado en la primera corriente, a la vez que una reducción de la cantidad de isobutano (diluyente hidrocarburo inerte) y etileno (monómero) en dicha corriente. Dado que al menos una parte de la primera corriente se desecha normalmente, por ejemplo mediante el quemador, la reducción en isobutano y etileno en la primera corriente da como resultado una pérdida reducida de dichos componentes.

40 El separador en el primer aspecto de la presente invención se hace funcionar a una presión de 0,4 MPa (4 bar) o menor. Como se ha hecho observar anteriormente la corriente del proceso es preferentemente una corriente que surge del sistema de recuperación de baja presión del proceso de polimerización. Similarmente, el separador es en sí parte del sistema de recuperación de baja presión del proceso de polimerización tal como se describe adicionalmente a continuación.

45 En términos de temperatura, el separador puede estar a cualquier temperatura que, en combinación con la presión, produce una primera corriente que comprende la mayoría del primer componente y una segunda corriente que comprende la mayoría de la alimentación fresca y la mayoría del segundo componente. El separador está preferentemente a una temperatura de menos de 0 °C, por ejemplo menos de -10 °C, y el más preferido menos de -20 °C, por ejemplo menos de -30 °C. En el primer aspecto de la presente invención la presión es 0,4 MPa (4 bar) o menor, preferentemente 0,3 MPa (3 bar) o menor y el más preferido 0,2 MPa (2 bar) o menor.

En el primer aspecto, ya hecho notar anteriormente, el "separador" puede considerarse como un "separador de ligeros". En general, los componentes ligeros tales como hidrógeno, metano y nitrógeno se separan con muy alta especificidad en la primera corriente, y en particular al menos el 90 % de cada uno de dichos componentes alimentados al separador se recuperan en la primera corriente. Como un ejemplo particular, la primera corriente comprende típicamente esencialmente todos, mediante lo que se quiere indicar más del 99 %, del hidrógeno y del nitrógeno alimentados al separador.

Similarmente, los componentes pesados, tales como 1-hexeno y hexano se separan con muy alta especificidad dentro de la segunda corriente, con lo que se quiere indicar de nuevo que más del 90 % de cada uno de dichos componentes alimentados al separador se recuperan en la segunda corriente. De hecho, cuando el líquido fresco es 1-hexeno (comonomero) típicamente más del 99 % del 1-hexeno alimentado al separador se recupera en la segunda corriente.

Componentes intermedios, tales como el etileno, etano, propano e isobutano tienden a pasar a ambas corrientes en cantidades más similares.

Una ventaja adicional más de la presente invención es que una proporción de componentes no deseados que puedan estar presentes en las alimentaciones frescas puede separarse de las mismas en la primera corriente del proceso, y de ese modo al menos una parte de estos se pasan al quemador sin entrar nunca en el reactor de polimerización. Esto puede aplicarse, por ejemplo, a impurezas de etano y propano en alimentaciones de isobutano. El efecto de esto es que las alimentaciones con cantidades incrementadas de dichos materiales pueden usarse como corrientes de alimentación sin detrimento o detrimento reducido al proceso de polimerización.

Otra ventaja de la presente invención es por lo tanto que o bien pueden usarse alimentaciones menos altamente específicas, o bien puede reducirse un pretratamiento de dichas corrientes previamente a su uso.

Aunque es posible alimentar también comonomero fresco y/o hidrocarburo inerte fresco alimentado directamente al reactor de polimerización, se prefiere que la mayoría del comonomero fresco que se ha hecho pasar al reactor se pase a través del proceso reivindicado y/o que la mayoría del diluyente fresco pasado reactor se pase a través del proceso reivindicado.

Más preferentemente, se prefiere que todo el comonomero fresco que se ha hecho pasar al reactor se pase a través del proceso reivindicado. Lo más preferentemente, todo el comonomero fresco que se ha hecho pasar al reactor se hace pasar a través del proceso reivindicado y todo el hidrocarburo inerte fresco que se ha hecho pasar al reactor se hace pasar a través del proceso reivindicado.

Debería tomarse nota de que en el proceso preferido en el que el reactor es parte de un proceso de polimerización en suspensión, la corriente del proceso comprende también típicamente cantidades significativas de líquido diluyente. Generalmente, más del 90 % del isobutano total alimentado al separador se recupera en la segunda corriente. De hecho, la cantidad de diluyente líquido en la corriente del proceso de baja presión normalmente excede, frecuentemente sustancialmente, la cantidad de diluyente fresco que es necesario alimentar al sistema para sustituir esa pérdida.

En particular, promediado a lo largo del tiempo, la cantidad de diluyente fresco es normalmente menor del 5 % del diluyente total alimentado al separador. Adicionalmente, aunque algún isobutano fresco alimentado al separador se eliminará en la primera corriente de vapor, no toda esta corriente se pasa al quemador. De hecho, la tasa de diluyente fresco de recuperación, que es también igual a la tasa de pérdida de diluyente en el proceso de polimerización, puede mantenerse la misma en el proceso de la presente invención cuando un proceso de polimerización en el que el hidrocarburo inerte fresco (diluyente) no se introduce en este separador tal como se reivindica.

Las alimentaciones frescas pueden alimentarse continuamente al separador, o pueden alimentarse intermitentemente. Por ejemplo, debido a las bajas tasas de recuperación requeridas para el diluyente fresco se prefiere en general alimentar el diluyente fresco intermitentemente.

Como se ha hecho notar anteriormente, otra sorprendente ventaja de la presente invención es que mediante el paso de las alimentaciones frescas al separador pueden eliminarse también las impurezas presentes en estas alimentaciones, es decir el separador también proporciona algún tratamiento de las alimentaciones líquidas frescas. Las impurezas pueden depender de la alimentación líquida en particular, pero para el isobutano, por ejemplo, pueden incluir alcanos más ligeros, tales como propano, que, aunque no directamente perjudicial, puede acumularse en otro caso en el proceso.

En cualquier caso, aún se prefiere algún pretratamiento.

Así, en un segundo aspecto, la presente invención proporciona un proceso de acuerdo con la reivindicación 8 para el tratamiento de la corriente de alimentación fresca que se va a introducir dentro de un reactor de polimerización, comprendiendo dicho proceso

5 a) Hacer pasar la corriente de alimentación fresca a una primera etapa de tratamiento en donde se trata para eliminar una o más impurezas, y

10 b) Hacer pasar la corriente de alimentación fresca que sale de la primera etapa de tratamiento con una corriente del proceso que comprende un primer componente seleccionado entre hidrógeno, nitrógeno y metano y un segundo componente que es un monómero a una segunda etapa de tratamiento, que es un separador, para producir una primera corriente que comprende la mayoría del primer componente y una segunda corriente que comprende la mayoría de la alimentación fresca y la mayoría del segundo componente y

c) Hacer pasar la segunda corriente al reactor de polimerización.

La alimentación fresca comprende hidrocarburo inerte o comonómero.

En donde la corriente líquida fresca comprende hidrocarburo inerte la primera etapa de tratamiento puede eliminar uno o más del agua y otros compuestos oxigenados, tales como alcoholes, MTBE y compuestos carbonilo.

15 Donde la corriente líquida fresca comprende comonómero la primera etapa de tratamiento puede eliminar uno o más de agua, MTBE, compuestos carbonilo, compuestos cloruro, compuestos sulfuro, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

El reactor de polimerización en este aspecto es preferentemente un reactor de polimerización en bucle en suspensión al que se alimenta hidrocarburo inerte como un diluyente.

20 Donde se desea alimentar tanto hidrocarburo inerte fresco como comonómero fresco, el diluyente fresco y el comonómero fresco pueden inicialmente tratarse por separado en etapas de tratamiento separadas en la etapa (a), y a continuación combinarse antes del paso al separador.

Alternativamente, el hidrocarburo inerte fresco y el comonómero fresco pueden combinarse y tratarse en la misma etapa de tratamiento en la etapa (a).

25 Más generalmente, los procesos de la presente invención se aplican cada uno a la provisión de alimentaciones frescas a un proceso de polimerización que comprende sistemas de recuperación de alta y baja presión. En particular, dicho proceso de polimerización puede comprender las etapas de:

1) Polimerizar un monómero y un comonómero en un reactor de polimerización,

30 2) Extraer una corriente de efluentes que comprende polímero sólido y una mezcla que comprende monómero sin reaccionar y comonómero sin reaccionar, y el paso del efluente a un sistema de recuperación de alta presión que comprende

a. una etapa de separación de alta presión para la separación de un vapor que comprende monómero sin reaccionar y comonómero sin reaccionar de dichos sólidos, y

b. un sistema de reciclaje para el reciclado de al menos una parte del vapor al reactor de polimerización,

35 3) Hacer pasar los sólidos desde el sistema de recuperación de alta presión a un sistema de recuperación de baja presión que comprende

a. una etapa de separación de baja presión para la separación adicional del monómero sin reaccionar y del comonómero sin reaccionar de dichos sólidos, y

40 b. un sistema de reciclado que comprende un separador vapor/líquido para el reciclado de al menos una parte del monómero sin reaccionar y del comonómero sin reaccionar.

El proceso de polimerización es preferentemente un proceso de polimerización en suspensión, en el que el proceso de polimerización puede comprender las etapas de:

1) Polimerizar un monómero y un comonómero en presencia de un diluyente en un reactor de polimerización,

2) Extraer de una corriente de efluentes que comprende polímero sólido y una mezcla que comprende diluyente, monómero sin reaccionar y comonómero sin reaccionar, y el paso del efluente a un sistema de recuperación de alta presión que comprende

5 a. una etapa de separación de alta presión para la separación de un vapor que comprende diluyente, monómero sin reaccionar y comonómero sin reaccionar de dichos sólidos, y

b. un sistema de reciclaje para el reciclado de al menos una parte del vapor al reactor de polimerización,

3) Hacer pasar los sólidos desde el sistema de recuperación de alta presión a un sistema de recuperación de baja presión que comprende

10 a. una etapa de separación de baja presión para la separación adicional del diluyente, monómero sin reaccionar y comonómero sin reaccionar de dichos sólidos, y

b. un sistema de reciclado que comprende un separador vapor/líquido para el reciclado de al menos una parte del diluyente, monómero sin reaccionar y comonómero sin reaccionar.

15 Como un ejemplo en un proceso de polimerización en suspensión, los sistemas de recuperación de alta presión son conocidos y ampliamente hechos funcionar para permitir que una mayoría del diluyente, monómero y comonómero se vaporice y separen de los sólidos de polímero a relativamente alta presión, de modo que el vapor pueda condensarse sin compresión para reciclado al reactor. Los sólidos de polímero separados se pasan entonces a un sistema de baja presión para recuperación del diluyente, monómero y comonómero restantes. Un sistema de recuperación de baja presión, a diferencia del sistema de recuperación de alta presión, conduce generalmente a componentes recuperados, tales como diluyente, monómero y comonómero, que deben comprimirse (o refrigerarse

20 adicionalmente) para poder condensarlos previamente al reciclado al reactor.

("Compresión" se refiere a un proceso de incremento de la presión ("comprimiendo") un vapor. Este es un proceso relativamente intensivo en energía. Una vez en la forma de líquidos, los líquidos pueden bombearse a una presión incrementada con dificultad relativamente menor. Es altamente deseable evitar la "compresión", por ejemplo mediante la condensación sin compresión.)

25 Ejemplos de dichos sistemas pueden encontrarse, por ejemplo, en el documento WO 2005/003188 que desvela el uso de una etapa instantánea a presión más alta seguida de una etapa de descarga a presión más baja. Sin embargo, son conocidos también procesos en donde la etapa de presión más baja es una etapa instantánea en lugar de una etapa de descarga, o donde tienen lugar tanto la destilación instantánea como la descarga en una única etapa. (Puede hacerse notar que una etapa de descarga puede denominarse también como una "etapa de purga". El término "descarga" se usa en el presente documento para dichas etapas para evitar la confusión con procesos de purga, que son etapas mediante las que las corrientes se eliminan de un proceso de polimerización, por ejemplo por quemado. El término "purga" tal como se usa en el presente documento se refiere por lo tanto a una corriente que se elimina del proceso en lugar de una etapa de descarga.)

30

35 La expresión "alta presión" tal como se usa en el presente documento se refiere a corrientes y etapas que están a una presión de 0,5 MPa (5 bar) y superiores, y normalmente 0,7 MPa (7 bar) y superiores, y "baja presión" se refiere a corrientes y etapas que están a una presión de menos de 0,5 MPa (5 bar), normalmente menos de 0,4 MPa (4 bar).

Las etapas de separación de alta y baja presión en dichos sistemas anteriores son típicamente etapas de separación vapor/sólidos, tales como recipientes de destilación instantánea y recipientes de descarga.

40 El separador al que se hace pasar la alimentación fresca de acuerdo con la presente invención es preferentemente el "separador vapor/líquido" en el sistema de recuperación de baja presión de dicho proceso.

En una realización más preferida tal como se aplica a dicho proceso de polimerización, una parte del vapor recuperado en la etapa 2(a) se condensa, se deja caer en presión, y también se hace pasar al separador vapor/líquido.

45 En general, esto se esperaría que es desventajoso debido a que cualquier corriente recuperada dejada caer en presión ha de ser recomprimida para ser reutilizada. Evitar tanto como sea posible el requerimiento para ello es exactamente la razón por la que se usan los sistemas de separación de alta presión para tratar de maximizar la recuperación a alta presión de los componentes de reacción.

50 Sorprendentemente, sin embargo, se ha descubierto que el paso de una parte del vapor recuperado a alta presión al separador vapor/líquido (después del condensado y dejando caer deliberadamente la presión) da como resultado

una mejora adicional en los procesos de separaciones, y en particular, en una reducción global en las pérdidas de los componentes deseados en quemadores.

Adicionalmente, en donde el separador se hacen funcionar una presión de menos de 0,4 MPa (4 bar) y a una temperatura de menos de -10 °C (es decir como un separador de baja presión y baja temperatura) puede obtenerse aún una ventaja adicional debido a que dicha condensación a bajas temperaturas de los componentes como la segunda corriente puede tener lugar a presiones relativamente bajas comparadas con las corrientes de baja presión a temperaturas relativamente más altas. De ese modo, solo se requiere un incremento relativamente pequeño de presión para obtener la condensación de la corriente. Esto permite el uso de dispositivos que solo necesitan proporcionar un incremento de presión relativamente pequeña, mediante lo que se quiere indicar un máximo de 5 bar. Puede usarse cualquier dispositivo o conjunto de dispositivos dispuestos en serie o en paralelo que incrementen la presión de un gas o una mezcla de gases en un máximo de 5 bar, y preferentemente en un máximo de 3 bar. Ejemplos de dichos dispositivos incluyen ventiladores (tales como ventiladores de desplazamiento positivo) y compresores de tornillo sin fin. Dichos dispositivos son generalmente más baratos y más simples de funcionar que dispositivos que pueden proporcionar incrementos de presión más altos, tales como compresores alternativos o de laberinto. La corriente condensada una vez formada puede bombearse a continuación a la presión de reacción sin un requisito de compresión. En el segundo aspecto, la parte del vapor recuperado en la etapa 2(a) puede pasarse directamente al separador vapor/líquido o puede pasarse a la etapa de tratamiento previa con la alimentación fresca.

El proceso del primer y segundo aspectos de la presente invención puede aplicarse también ventajosamente a un proceso de polimerización que opere en dos o más reactores. Es bien conocida, por ejemplo, la operación de dos reactores de bucle en serie.

En particular, la alimentación fresca puede pasarse a un separador tal como se reivindica en cualquiera del primer y segundo aspectos para producir una segunda corriente, y una primera parte de dicha segunda corriente se pasa a un primero de dichos al menos 2 reactores y una segunda parte de dicha segunda corriente se pasa a un segundo de dichos al menos 2 reactores.

Se prefiere que no se pasen alimentaciones frescas adicionales de diluyente fresco o comonomero fresco al primer reactor o no se pasen alimentaciones frescas adicionales de diluyente fresco o comonomero fresco al segundo reactor. Más preferentemente ninguna alimentación fresca adicional de diluyente fresco o comonomero fresco se pasa al primer reactor y ninguna alimentación fresca adicional de diluyente fresco o comonomero fresco se pasa al segundo reactor.

Como se ha hecho observar anteriormente, la presente invención proporciona generalmente una separación mejorada del primer componente del segundo componente (monómeros).

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

Tal como se usa en el presente documento "eficiencia" es una medida de la cantidad de material particular que se alimenta y que no se purga. Por ejemplo, la eficiencia del monómero es la cantidad de monómero alimentada que no se purga.

La eficiencia del monómero es una medida de la cantidad de monómero que acaba en el producto de polímero, y se determina a partir de la cantidad de monómero fresco alimentada a un proceso y la cantidad de monómero que se purga. La tasa de purga de monómero puede determinarse a partir del flujo de purga y la concentración de monómero en la corriente de purga, que puede medirse mediante GC, por cada corriente de purga presente. La eficiencia puede determinarse instantáneamente, basándose en las mediciones de caudal en un momento particular, pero preferentemente se determina a lo largo de un período de tiempo, por ejemplo basándose en mediciones instantáneas promediadas o en cantidades totales alimentadas y purgadas determinadas a lo largo de un periodo de al menos varias horas, dado que esto da generalmente una medición más precisa. La eficiencia del monómero se determina mediante la resta de la cantidad purgada de la cantidad alimentada, y dividiendo a continuación el resultado por la cantidad alimentada. Esta respuesta se multiplica por 100 para dar la eficiencia como un porcentaje.

El proceso de la presente invención es capaz de proporcionar una eficiencia del monómero por encima del 99,5 %, por ejemplo del 99,6 % y superiores, y más preferentemente del 99,7 % y superiores.

Merece la pena hacer notar que, aunque las eficiencias del monómero en procesos de polimerización son generalmente muy altas (por encima del 99 %), en la escala de los procesos de polimerización comerciales incluso lo que parecen como incrementos relativamente menores de eficiencia pueden dar como resultado ahorros de costes significativos, así como reducciones significativas en emisiones de hidrocarburos o productos de combustión de las emisiones de hidrocarburos (cuando se queman). Por ejemplo, en un proceso que produce 50 toneladas/hora de polímero, un incremento en la eficiencia del monómero de solo el 0,1 % es aún una reducción en las pérdidas de

monómero de 50 kg/h.

5 A diferencia de una alta eficiencia del monómero, se ha descubierto que una baja eficiencia del hidrógeno puede ser ventajosa en un proceso de polimerización. En particular, el hidrógeno se quema más efectivamente en coste que cuando se recicla y recupera al proceso de polimerización global. Una ventaja de eficiencias del hidrógeno relativamente bajas es que otras impurezas que pueden estar presentes en las alimentaciones de hidrógeno fresco, tales como metano y CO, se purgan también eficientemente del sistema a través de las corrientes de purga, y puede evitarse la purificación del hidrógeno fresco alimentado a través del PSA.

10 La presente invención puede dar como resultado un proceso de polimerización que tiene preferentemente una eficiencia del hidrógeno, medida de la cantidad de hidrógeno alimentado que no se purga del 80 % o menor, preferentemente del 70 % o menor, y más preferentemente del 60 % o menor.

La eficiencia del hidrógeno puede determinarse en una manera similar a la eficiencia del monómero, y en particular mediante la determinación de la cantidad de hidrógeno purgado del flujo de purga y en la concentración de hidrógeno en la corriente de purga, que puede medirse mediante GC, por cada corriente de purga presente y comparando esto con la cantidad de hidrógeno alimentada al proceso.

15 La presente invención se ilustrará ahora mediante referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo comparativo

20 El etileno se polimerizó en dos reactores de bucle en suspensión en serie para producir un polietileno monomodal con una densidad de 939 kg/m³ y un índice de fusión MI5 de 0,35 g por cada 10 min. La tasa de producción total es de 45 toneladas/hora.

En el primer reactor se polimerizó etileno con 1-hexeno usando un sistema de catalizador basado en cromo, en presencia de hidrógeno y con isobutano como diluyente. El polímero del primer reactor se pasó a un segundo reactor en el que se polimerizó etileno adicional en presencia de 1-hexeno como comonómero, de nuevo con la presencia de hidrógeno e isobutano.

25 La suspensión de polímero se extrajo del primer reactor y se pasó directamente al segundo reactor.

La suspensión de polímero se extrajo del segundo reactor y se pasó a través de un calentador de la suspensión, en el que los componentes líquidos de la suspensión se vaporizaron a un tanque de separación a una presión de 1,0 MPa.

30 El vapor de la parte superior del tanque de separación se trató, condensó y recicló adicionalmente a los reactores a través de un sistema de recuperación de alta presión.

Los polímeros sólidos se extrajeron del tanque de separación para un procesamiento adicional en un recipiente de descarga a una presión de 0,04 MPa. La descarga tiene lugar por contacto en dos etapas verticalmente orientadas siendo introducido el polímero en la parte superior y extraído de la base del recipiente, y con un gas de descarga reciclado que se introduce en la etapa superior y nitrógeno que se introduce en la etapa inferior.

35 Una mezcla de los gases de descarga y el diluyente/monómero recuperado se recuperaron de la parte superior del recipiente de descarga.

La corriente se presurizó, combinada con un reciclado de una unidad de separación más pesada, se refrigeró y la mezcla se pasó al separador a una presión de 0,3 MPa y a una temperatura de -20 °C.

40 El flujo total del separador fue de aproximadamente 9300 kg/h y comprendía isobutano, 1-hexeno, nitrógeno, etano, etileno, propano, hexano, metano e hidrógeno. Desde la base del separador se recuperó una corriente con un caudal de aproximadamente 7243 kg/h.

La corriente base comprendió el 99,6 % de 1-hexeno y hexano alimentados al separador, así como el 91 % del isobutano.

La corriente de base se recicló, tras la compresión, al proceso de polimerización.

45 En la parte superior del separador se recuperó una corriente con un caudal de 2057 kg/h que comprendía nitrógeno, isobutano, etano, etileno y propano con cantidades más pequeñas de 1-hexeno, hexano, metano e hidrógeno.

5 La corriente de la parte superior comprendía el 93,9 % del metano, el 98,4 % del nitrógeno y el 99,6 % del hidrógeno alimentados al separador, así como el 71,9 % del etano. La mayoría de esta corriente se recicló al recipiente de descarga. El resto de esta corriente se pasó a un quemador. 564 kg/h de nitrógeno se quemaron, junto con 105 kg/h de etileno, 316 kg/h de isobutano, 6,5 kg/h de propano, 1,96 kg/h de metano, 0,86 kg/h de 1-hexeno y 1,18 kg/h de hidrógeno.

En este ejemplo comparativo el 1-hexeno fresco se alimenta directamente a los reactores y el isobutano fresco en el sistema de recuperación de alta presión.

Ejemplo 1

10 Se repitió el ejemplo comparativo excepto que la corriente pasada al separador fue, previamente a la etapa de refrigeración, mezclada con 1820 kg/h de 1-hexeno fresco (99 % de 1-hexeno, 1 % de hexano).

El flujo total al separador fue de aproximadamente 11.117 kg/h.
Desde la base del separador se recuperó una corriente con un caudal de aproximadamente 9136 kg/h.

La corriente de base comprendía el 99,7 % del 1-hexeno y el hexano alimentados al separador, así como el 92,4 % del isobutano.

15 La corriente de base se recicló, tras la compresión, al proceso de polimerización. En la parte superior del separador se recuperó una corriente con un caudal de 1981 kg/h.

La corriente de la parte superior comprendía el 92,9 % del metano, el 98,1 % del nitrógeno y el 99,4 % del hidrógeno alimentados al separador, así como el 55,7 % del etano.

20 La mayoría de esta corriente se recicló al recipiente de descarga. El resto de esta corriente se pasó a un quemador. 560 kg/h de nitrógeno se quemaron, junto con 95 kg/h de etileno, 254 kg/h de isobutano, 5,2 kg/h de propano, 1,90 kg/h de metano, 3,4 kg/h de 1-hexeno y 1,18 kg/h de hidrógeno.

25 Por comparación con el Ejemplo Comparativo se puede ver que, al pasar el 1-hexeno fresco alimentado al sistema de baja presión, las pérdidas de etileno e isobutano en el quemador se reducen. En particular, la adición de 1-hexeno reduce las pérdidas de isobutano en aproximadamente 62 kg/h, o el 20 %, y las pérdidas de etileno en aproximadamente 10 kg/h, o el 10 %, comparados con el Ejemplo Comparativo.

Ejemplo 2

Se repitió el ejemplo comparativo excepto que la corriente pasada al separador fue, previamente a la etapa de refrigeración, mezclada con 360 kg/h de isobutano fresco (97 % de isobutano, 3 % de propano).

El flujo total al separador fue de aproximadamente 9660 kg/h.

30 Desde la base del separador se recuperó una corriente con un caudal de aproximadamente 7607 kg/h.

La corriente de base comprendía el 99,6 % del 1-hexeno y el hexano alimentados al separador, así como el 91,4 % del isobutano.

La corriente de base se recicló, tras la compresión, al proceso de polimerización.

35 En la parte superior del separador se recuperó una corriente con un caudal de 2053 kg/h. La corriente de la parte superior comprendía el 93,4 % del metano, el 98,4 % del nitrógeno y el 99,5 % del hidrógeno alimentados al separador, así como el 58,6 % del etano.

La mayoría de esta corriente se recicló al recipiente de descarga. El resto de esta corriente se pasó a un quemador. 564 kg/h de nitrógeno se quemaron, junto con 102 kg/h de etileno, 316 kg/h de isobutano, 6,6 kg/h de propano, 1,95 kg/h de metano, 0,82 kg/h de 1-hexeno y 1,18 kg/h de hidrógeno.

40 Comparado con el Ejemplo Comparativo, las tasas de purga de los diversos componentes son esencialmente las mismas. Sin embargo al pasar el isobutano fresco directamente en el sistema de baja presión en este Ejemplo, en lugar de directamente a los reactores, como en el Ejemplo Comparativo, se reduce ligeramente la cantidad de etileno purgado y se incrementa la cantidad de propano purgado. Aunque el incremento en la purga de propano es pequeño tiene un impacto significativo sobre la cantidad de propano en el reactor dado que el propano es inerte y se acumula. En el ejemplo comparativo, la suspensión de polímero extraída del segundo reactor comprende

45

aproximadamente 519 kg/h de propano, pero en el Ejemplo 2 esto se reduce a aproximadamente 475 kg/h, reflejando una reducción en la cantidad de propano inerte pasado a los reactores.

Ejemplo 3

5 Se repite el ejemplo comparativo excepto que la corriente pasada al separador fue, previamente a la etapa de refrigeración, mezclada con 1830 kg/h de 1-hexeno fresco (99 % de 1-hexeno, 1 % de hexano) y 300 kg/h de isobutano fresco (97 % de isobutano, 3 % de propano).

El flujo total al separador fue de aproximadamente 11.426 kg/h.

Desde la base del separador se recuperó una corriente con un caudal de aproximadamente 9447 kg/h.

10 La corriente de base comprendía el 99,7 % del 1-hexeno y el hexano alimentados al separador, así como el 92,7 % del isobutano.

La corriente de base se recicló, tras la compresión, al proceso de polimerización. En la parte superior del separador se recuperó una corriente con un caudal de 1979 kg/h.

La corriente de la parte superior comprendía el 92,4 % del metano, el 98,1 % del nitrógeno y el 99,4 % del hidrógeno alimentados al separador, así como el 54,8 % del etano.

15 La mayoría de esta corriente se recicló al recipiente de descarga. El resto de esta corriente se pasó a un quemador. 560 kg/h de nitrógeno se quemaron, junto con 93 kg/h de etileno, 255 kg/h de isobutano, 5,3 kg/h de propano, 1,89 kg/h de metano, 3,3 kg/h de 1-hexeno y 1,17 kg/h de hidrógeno.

Como con el Ejemplo 1, por comparación con el Ejemplo Comparativo puede verse que se reducen las pérdidas de etileno e isobutano en el quemador. Las reducciones son similares a las vistas en el Ejemplo 1.

20 Comparado con el Ejemplo 1, las tasas de purga de los diversos componentes son similares. Sin embargo al pasar el isobutano fresco directamente al sistema de baja presión en este Ejemplo, en lugar de directamente a los reactores, como en el Ejemplo Comparativo, la cantidad de purga de propano se incrementa.

Como en el Ejemplo 2, el incremento en la purga de propano es pequeño pero tiene un impacto significativo sobre el nivel de propano en los reactores dado que el propano es un inerte que se acumula.

25 El Ejemplo Comparativo tuvo aproximadamente 519 kg/h de propano procedente del segundo reactor, y esta cantidad se redujo en el Ejemplo 1 a aproximadamente 500 kg/h. Esta cantidad se reduce a 466 kg/h en este ejemplo, mostrando de nuevo el beneficio de pasar el isobutano fresco al sistema de baja presión en lugar de enviarlo al sistema de recuperación de alta presión (o directamente a los reactores).

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la introducción de una alimentación fresca seleccionada entre un comonomero fresco y un hidrocarburo inerte fresco a un reactor de polimerización en el que el reactor de polimerización es parte de un proceso de polimerización que comprende sistemas de recuperación de alta y baja presión, estando dicho sistema de recuperación de alta presión a una presión de 0,5 MPa (5 bar) o superior y estando dicho sistema de recuperación de baja presión a una presión menor de 0,5 MPa (5 bar), proceso que comprende hacer pasar dicha alimentación fresca y una corriente del proceso que comprende un primer componente seleccionado entre hidrógeno, nitrógeno y metano y un segundo componente que es un monómero a un separador que es parte del sistema de recuperación de baja presión y está a una presión de 0,4 MPa o menor para producir una primera corriente que comprende la mayoría del primer componente y una segunda corriente que comprende la mayoría de la alimentación fresca y la mayoría del segundo componente, y hacer pasar la segunda corriente al reactor de polimerización.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 donde la alimentación fresca es comonomero fresco.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2 donde el separador es un recipiente de separación de etapa única.
4. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el reactor de polimerización es un reactor de fase en suspensión y el hidrocarburo inerte fresco es un componente que se utiliza como un diluyente en el proceso.
5. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que tanto el comonomero fresco como el hidrocarburo inerte fresco se hacen pasar al separador con la corriente del proceso.
6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde el separador está a una temperatura de menos de 0 °C, por ejemplo menos de -10 °C, y más preferentemente menos de -20 °C, por ejemplo -35 °C y/o en donde el separador está a una presión de 0,3 MPa o menor, y más preferentemente 0,2 MPa o menor.
7. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la mayoría del comonomero fresco que se ha hecho pasar al reactor se hace pasar a través del proceso reivindicado y/o la mayoría del hidrocarburo inerte fresco que se ha hecho pasar al reactor se hace pasar a través del proceso reivindicado, y preferentemente en el que todo el comonomero fresco que se ha hecho pasar al reactor se hace pasar a través del proceso reivindicado.
8. Un proceso para el tratamiento de una corriente de alimentación fresca que comprende un hidrocarburo inerte o comonomero que se va a introducir dentro de un reactor de polimerización que es parte de un proceso de polimerización que comprende sistemas de recuperación de alta y baja presión, estando dicho sistema de recuperación de alta presión a una presión de 0,5 MPa (5 bar) o superior y estando dicho sistema de recuperación de baja presión a una presión menor de 0,5 MPa (5 bar), siendo el separador parte del sistema de recuperación de baja presión y estando a una presión de 0,4 MPa o menor, comprendiendo dicho proceso
- a) hacer pasar la corriente de alimentación fresca a una primera etapa de tratamiento en donde se trata para eliminar una o más impurezas, y
- b) hacer pasar la corriente de alimentación fresca que sale de la primera etapa de tratamiento con una corriente del proceso que comprende un primer componente seleccionado entre hidrógeno, nitrógeno y metano y un segundo componente que es un monómero a una segunda etapa de tratamiento que es un separador para producir una primera corriente que comprende la mayoría del primer componente y una segunda corriente que comprende la mayoría de la alimentación fresca y la mayoría del segundo componente y
- c) hacer pasar la segunda corriente al reactor de polimerización.
9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 8 en el que el reactor de polimerización es un reactor de polimerización de bucle en suspensión al que se alimenta el hidrocarburo inerte como un diluyente.
10. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7 u 8-9 en el que el proceso de polimerización comprende las etapas de:
- 1) polimerizar un monómero y un comonomero en un reactor de polimerización,
- 2) extraer una corriente de efluentes que comprende polímero sólido y una mezcla que comprende monómero sin

ES 2 601 789 T3

reaccionar y comonomero sin reaccionar, y el paso del efluente a un sistema de recuperación de alta presión que comprende

a. una etapa de separación de alta presión para la separación de un vapor que comprende monómero sin reaccionar y comonomero sin reaccionar de dichos sólidos, y

5 b. un sistema de reciclaje para el reciclado de al menos una parte del vapor al reactor de polimerización,

3) hacer pasar los sólidos desde el sistema de recuperación de alta presión a un sistema de recuperación de baja presión que comprende

a. una etapa de separación de baja presión para la separación adicional del monómero sin reaccionar y del comonomero sin reaccionar de dichos sólidos, y

10 b. un sistema de reciclado que comprende un separador vapor/líquido para el reciclado de al menos una parte del monómero sin reaccionar y del comonomero sin reaccionar,

siendo el separador al que se hace pasar la alimentación fresca el "separador vapor/líquido" de la etapa 3(b).

11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10 en el que una parte del vapor recuperado en la etapa 2(a) se condensa, dejando que su presión disminuya, y también se hace pasar al separador vapor/líquido de la etapa 3(b).