(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 651 098**

(51) Int. Cl.:

C01G 23/02 (2006.01)
B01D 1/22 (2006.01)
C22B 34/12 (2006.01)
C01G 1/06 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.11.2011 PCT/EP2011/069903**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **18.05.2012 WO12062892**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2011 E 11782418 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 2637970**

(54) Título: **Un método para la recuperación de tetrahaluro de metal de transición e hidrocarburos de una corriente residual**

(30) Prioridad:

12.11.2010 EP 10191041

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.01.2018

(73) Titular/es:

BOREALIS AG (100.0%)
Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT

(72) Inventor/es:

LYLYKANGAS, MIKKO;
RÄSÄNEN, JUKKA;
NYFORS, KLAUS y
MALINEN, PEKKA

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 651 098 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

Un método para la recuperación de tetrahaluro de metal de transición e hidrocarburos de una corriente residual

Objetivo de la invención

La presente invención se relaciona con la recuperación de componentes recuperables de una corriente efluente del proceso de manufactura de un catalizador.

Más específicamente, la presente invención se dirige a la recuperación de materiales de hidrocarburos y tetrahaluros de metales de transición, de un efluente de lavado recolectado de un proceso para producir un catalizador de polimerización de olefina.

El presente proceso está dirigido a la recuperación y purificación de materiales de hidrocarburos y tetrahaluros de metales de transición en tal pureza que pueden ser reutilizados en el proceso para fabricar un catalizador de polimerización de olefina.

Campo técnico

Se conoce el uso de un evaporador de capa delgada, para la recuperación de componentes livianos de un líquido viscoso. El documento WO-A-2006056562 divulga que tales evaporadores pueden ser usados en el tratamiento de efluentes de la producción de catalizador para polimerización de olefinas, a una temperatura mayor a 90 °C y un tiempo de residencia inferior a 15 minutos. Preferiblemente el paso de evaporación estaba precedido por un paso de destilación.

El documento WO 2003/074425 enseña, como un ejemplo comparativo, un proceso de destilación de dos etapas que comprende un primer paso de destilación llevado a cabo a 70-90 °C y 50-200 hPa (50-200 mbar) seguido por un segundo paso de destilación a 90-128 °C y 50-200 hPa (50-200 mbar). Después del segundo paso se obtuvo un residuo alquitranado que todavía contenía tetrahaluro de metal. El documento WO 2003/074425 enseña entonces un método mejorado de recuperación que involucra el tratamiento de la corriente residual en un paso simple de destilación a presión atmosférica y a una temperatura de 210 °C para formar un producto en partículas.

El documento US 3 156 630 describe un proceso similar para la purificación de una corriente residual de tetracloruro de titanio. Esta vez el proceso involucra un proceso de destilación de un paso bajo condiciones de reflujo, por una hora a 138 °C.

El documento EP 0 837 075 enseña un proceso para la recuperación de tetrahaluro de titanio de una corriente líquida residual, que involucra un procedimiento de destilación de dos pasos a presiones de 50-200 hPa (50-200 mbar). En la primera zona de destilación, las porciones superior e inferior son mantenidas 50-70 °C y 80-105 °C, respectivamente. La primera destilación extrae el tetrahaluro de titanio como el componente liviano; y la segunda destilación involucra la destilación del resto de la mezcla remanente después del primer paso de destilación, en la que se obtiene algo de diluyente de reacción como el componente liviano y el producto remanente es recuperado como el componente pesado. En la segunda zona de destilación, las porciones superior e inferior son mantenidas a 50-80 °C y 80-120 °C, respectivamente.

Resumen de la invención

<u>El problema solucionado por la presente invención</u>

Mientras el proceso propuesto en el documento WO-A-2006056562 puede trabajar bien para cierto tipo de efluentes, se ha hallado que especialmente para efluentes líquidos que contienen hidrocarburos, tetracloruro de titanio y haloalcóxidos de titanio, conduce a un residuo altamente viscoso, a relaciones relativamente altas de residuo a destilado. Además, a las altas temperaturas el residuo puede formar grumos alquitranados que pueden permanecer en el evaporador y perturbar el proceso.

Después de completas investigaciones se ha hallado que conduciendo la evaporación a una presión reducida y a una menor temperatura, puede evitarse la formación de grumos y se obtiene un residuo de menor viscosidad.

<u>Breve descripción de la invención</u>

La presente invención suministra un proceso para la recuperación de tetracloruro de titanio de una corriente de proceso, que comprende los pasos de:

(a) establecimiento de una corriente mixta que comprende tetracloruro de titanio y alcoxicloruros de titanio;
(b) formación de una película descendente de líquido de la corriente del paso (a) a una temperatura de 25 a 85 °C y una presión absoluta de 50 a 600 hPa (0.05 a 0.6 bar),

(c) establecimiento, a partir de la película del paso (b), de una primera corriente que contiene de 90 a 100 % de componentes recuperables y una segunda corriente que contiene aproximadamente 10 a 80 % de haloalcóxidos de titanio.

Descripción de la figura

La figura 1 muestra un dibujo esquemático de un evaporador típico.

Descripción detallada

Definiciones

A menos que se especifique de otro modo, todos los datos en porcentajes en este documento se refieren a una base en peso. Así, un dato de 70 % se refiere a 70 % en peso.

El presente texto se refiere a componentes recuperables. Ellos son ciertos componentes líquidos que son usados en el proceso de preparación del catalizador, sea como reactivos o como solventes. Aquí se entiende por componentes recuperables un grupo de compuestos que consisten en tetrahaluros de metales de transición, hidrocarburos alifáticos que tienen preferiblemente de 5 a 12 átomos de carbono, hidrocarburos aromáticos que tienen preferiblemente de 5 a 12 átomos de carbono, y mezclas de ellos. Así, en una realización, los componentes recuperables pueden consistir en tetracloruro de titanio. En otra realización, los componentes recuperables pueden consistir en tolueno y tetracloruro de titanio. En una realización adicional, los componentes recuperables pueden consistir en tolueno, heptano y tetracloruro de titanio.

En el texto, los términos haloalcóxido de metal de transición y alcoxihaluro de metal de transición son usados de modo intercambiable, para denotar compuestos que tienen por lo menos un grupo alcoxi y por lo menos un grupo haluro unido a un átomo de metal de transición. Se forman, por ejemplo, cuando un haluro de metal de transición, tal como tetracloruro de titanio, reacciona con un alcohol, tal como 2-etilhexanol, o un éster, tal como di-2-etilexilftalato. Típicamente, los haloalcóxidos discutidos en este texto son compuestos que contienen un grupo alcoxi y tres grupos haluro, tales como triclorotitanio-2-etilhexanolato.

Fabricación del catalizador

El proceso presente de recuperación puede ser usado en la producción de un gran número de catalizadores. El método es especialmente adecuado para recuperar uno o más componentes usados en la producción de catalizadores de polimerización del tipo Ziegler-Natta. Tales catalizadores pueden ser usados para polimerizar etileno, propileno y otras a-olefinas que tienen de 4 a 12 átomos de carbono, o sus mezclas. Tales catalizadores son divulgados, entre otros, en los documentos WO-A-87/07620, WO-A-92/21705, WO-A-93/11165, WO-A-93/11166, WO-A-93/19100, WO-A-97/36939, WO-A-98/12234, WO-A-99/33842, WO-A-03/000756, WO-A-03/000757, WO-A-03/000754, WO-A-03/000755, WO-A-2004/029112, WO-A-92/19659, WO-A-92/19653, WOA-92/19658, US-A-4382019, US-A-4435550, US-A-4465782, US-A-4473660, US-A-4560671, US-A-5539067, US-A-5618771, EP-A-45975, EP-A-45976, EP-A-45977, WO-A-95/32994, US-A-4107414, US-A-4186107, US-A-4226963, US-A-4347160, US-A-4472524, US-A-4522930, US-A-4530912, US-A-4532313, US-A-4657882, US-A-4581342, USA-4657882. Típicamente, tales catalizadores comprenden un componente sólido de metal de transición y un cocatalizador.

De acuerdo con una realización preferida, la presente invención es usada en la manufactura de catalizadores, donde el componente sólido de metal de transición comprende un haluro de magnesio y un compuesto de metal de transición. Estos compuestos pueden estar sobre un soporte en forma de partículas, tales como un óxido inorgánico, como sílice o alúmina, o, usualmente, el haluro de magnesio en sí mismo puede formar el soporte sólido. Entre otros, los ejemplos de tales catalizadores se divulgan en los documentos WO-A-87/07620, WO-A-92/21705, WO-A-93/11165, WO-A-93/11166, WO-A-93/19100, WO-A-97/36939, WO-A-98/12234, WO-A-99/33842, WO-A-03/000756, WO-A-03/000757, WO-A-03/000754, WO-A-2005/118655, EP-A-810235 y WO-A-2004/029112.

En una realización adicional, el componente sólido de metal de transición comprende también usualmente un donador de electrones (donador interno de electrones), adicionalmente al haluro de magnesio y el compuesto de metal de transición. Los donadores adecuados de electrones son, entre otros, ésteres de ácidos carboxílicos, como ftalatos, citraconatos, y succinatos. También pueden usarse compuestos de silicio que contienen oxígeno o nitrógeno. En los documentos WO-A-92/19659, WO-A-92/19653, WO-A-92/19658, US-A-4347160, US-A-4382019, US-A-4435550, US-A-4465782, US-A-4473660, US-A-4530912 y US-A-4560671 se muestran ejemplos de compuestos adecuados.

Así, en una realización preferida, un dicloruro de magnesio activado es suspendido bajo condiciones inertes en un hidrocarburo alifático, en un reactor a presión atmosférica. La solución es enfriada a la temperatura de -15°C y se añade tetracloruro de titanio frío, mientras se mantiene la temperatura en dicho nivel. Luego, se aumenta la temperatura de la pasta, lentamente hasta 20 °C. A esta temperatura, se añade a la pasta di(etilhexil)ftalato (DOP).

Después de la adición del ftalato, se eleva la temperatura a 135 °C y se permite que la pasta repose por un cierto periodo de tiempo. Después de ello, se separa por filtración el catalizador del líquido. Luego, se agrega otra porción de tetracloruro de titanio y se mantiene la temperatura a 135 °C. Después de eso, se separa por filtración el catalizador del líquido y se lava con heptano a 80 °C. Luego, se separa por filtración el componente sólido de catalizador y se seca. Entre otros, en los documentos EP-A-491566, EP-A-591224 y EP-A-586390 se divulgan tales métodos.

De acuerdo con otra realización preferida, los componentes de catalizador son preparados de acuerdo con el documento WO-A-2004/029112 o WO-A-2003/106510. De acuerdo con esta realización, el componente sólido de catalizador es preparado mediante un proceso que comprende: preparación de una solución de un complejo de magnesio, mediante reacción de un compuesto de alcoxi magnesio y un donador de electrones o precursor del mismo, en un medio de reacción aromático C_6-C_{10} líquido; reacción de dicho complejo de magnesio con un compuesto de por lo menos un metal tetravalente del grupo 4 para producir una emulsión de una fase dispersa insoluble en aceite de $TiCl_4$/tolueno que tiene una relación molar de metal del grupo 4/Mg de 0.1 a 10 en una fase dispersa en aceite que tiene una relación molar de metal del grupo 4/Mg de 10 a 100; y agitación de la emulsión, opcionalmente en presencia de un estabilizador de emulsión y/o un agente que minimiza la turbulencia. Las partículas de catalizador son obtenidas después de solidificar dichas partículas desde la fase dispersa.

Corriente mixta

Típicamente, el componente de catalizador sólido es sometido a uno o más pasos de decantación y lavado.

En el paso de decantación, la pasta de catalizador es concentrada mediante separación de un exceso de la fase líquida por decantación. La cantidad de líquido que separa por decantación depende, entre otros, de la concentración inicial de catalizador en la pasta. Típicamente, puede retirarse del catalizador de 20 a 85 % del líquido. La porción de líquido separado por decantación puede, adicionalmente a la fase líquida, contener una mínima cantidad de catalizador. Sin embargo, la cantidad de catalizador en el líquido separado por decantación es preferiblemente inferior a 5 % en peso, más preferiblemente inferior a 2 % en peso y en particular inferior a 1 % en peso. El líquido separado por decantación contiene los reactivos usados en el proceso de preparación del catalizador y sus productos solubles de reacción. Usualmente el líquido contiene por lo menos un tetrahaluro de metal de transición, preferiblemente un tetrahaluro de un metal de transición del grupo 4 o grupo 5.

En el paso de lavado, el componente de catalizador sólido es puesto en contacto con un líquido de lavado. Se retira el exceso de fase líquida, típicamente por decantación, y se forma pasta de catalizador concentrado. A esta pasta concentrada puede añadirse otra porción del líquido de lavado y puede repetirse el procedimiento un número adecuado de veces.

El líquido de lavado usado en un paso subsiguiente de lavado, si está presente, puede ser el mismo o diferente del líquido de lavado usado en un paso previo de lavado. De modo adecuado el líquido de lavado es seleccionado del grupo consistente en tetrahaluros de metal de transición, hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos aromáticos.

Son ejemplos de tetrahaluros de metal de transición los tetrahaluros de metales de transición del grupo 4 o grupo 5, tales como tetrahaluros de titanio, tetrahaluros de zirconio y tetrahaluros de vanadio. De modo especial, preferiblemente el tetrahaluro de metal de transición es un tetracloruro de metal de transición, tal como un tetracloruro de metal de transición del grupo 4 o grupo 5, por ejemplo tetracloruro de titanio, tetracloruro de zirconio o tetracloruro de vanadio y en particular tetracloruro de titanio.

Se entienden por hidrocarburos alifáticos un compuesto de hidrocarburo de cadena recta, ramificada o cíclico el cual no es aromático y es líquido en las condiciones de lavado. Los hidrocarburos alifáticos preferidos son alcanos o cicloalcanos que tienen de 5 a 12 átomos de carbono. Son ejemplos de hidrocarburos alifáticos útiles n-pentano, isopentano, n-hexano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, ciclohexano, n-heptano, 2-metilhexano, 3-metilhexano, 3-etilpentano, n-octano, 2-metilheptano, 3-metilheptano, 4-metilheptano y 3-etilhexano.

Se entiende aquí por hidrocarburo aromático un compuesto de hidrocarburo que es líquido en condiciones de lavado y que contiene un grupo aromático, tal como un anillo de benceno o un anillo de ciclopentadienilo. El grupo aromático puede contener sustituyentes de hidrocarburo. Los hidrocarburos aromáticos preferidos son compuestos de hidrocarburo aromáticos sustituidos o no sustituidos que tienen de 5 a 12 átomos de carbono. Son ejemplos de hidrocarburos aromáticos útiles benceno, tolueno, 1,2-dimetilbenceno, 1,3-dimetilbenceno, 1,4-dimetilbenceno, etilbenceno, 1,2-dietilbenceno, 1,3-dietilbenceno y 1,4-dietilbenceno.

También pueden usarse como el líquido de lavado mezclas de los compuestos definidos anteriormente.

El efluente del paso de lavado contiene el líquido de lavado junto con haloalcóxidos de metal de transición, típicamente haloalcóxidos de titanio tales como cloroalcóxidos de titanio. Adicionalmente puede contener donador que no reaccionó, haluro de metal de transición que no reaccionó, trazas de haluro de magnesio y otros compuestos usados en la preparación de catalizadores.

El efluente de uno o más pasos de decantación o uno o más pasos de lavado o uno o más pasos combinados de decantación y lavado, forma una corriente mixta. De modo alternativo, los efluentes de dos o más pasos de lavado pueden combinarse para formar una corriente mixta. La corriente mixta contiene compuestos recuperables, tales como el líquido de lavado y el tetrahaluro de metal de transición, el cual puede ser usado en el proceso de manufactura del catalizador. Por otro lado, contiene también haloalcóxidos de metal de transición, que no pueden ser usados nuevamente sino que tienen que ser dispuestos.

La corriente mixta puede ser sometida a procesos preliminares de separación mecánica, tales como filtración, antes de someter la corriente a un proceso de evaporación.

Película líquida descendente

Los compuestos recuperables son separados de los componentes que pueden disponerse, usando un proceso de evaporación de película descendente. En tal proceso, se forma una película descendente de la corriente a una temperatura y presión donde se vaporiza una parte de los componentes contenidos en la corriente. La fracción de vapor es recolectada, condensada y reutilizada mientras el residuo es dispuesto.

La película líquida descendente es producida en un evaporador, tal como un evaporador de película delgada. Típicamente consiste en un cuerpo vertical calentado y cuchillas rotativas. La alimentación, que puede ser calentada previamente, entra al evaporador por la parte superior. La alimentación pasa a través de un anillo de distribución, montado sobre el rotor, que distribuye de manera homogénea la alimentación sobre la pared interna del evaporador.

La película líquida descendente es mantenida en movimiento circular en condiciones de flujo turbulento, con cuchillas rotativas. La película delgada y las condiciones turbulentas crean en combinación una rápida transferencia de calor y de masa. Esto permite el rápido calentamiento de la película y la vaporización de los componentes livianos. Los vapores limpios son recolectados desde la parte superior del evaporador mientras el residuo es retirado desde el fondo.

El espesor y el flujo de la película son controlados con las cuchillas rotativas internas. En la técnica se conocen bien diferentes cuchillas, también denominadas algunas veces como sistemas de limpiaparabrisas. Típicamente, la película tiene un espesor inferior a 20 mm, preferiblemente como máximo 10 mm y en particular como máximo 5 mm.

Típicamente, después de que han sido recolectados, se condensan y enfrían los vapores. Típicamente, el vapor es retirado del evaporador desde la parte superior y luego condensado, pero en evaporadores más pequeños el condensador puede estar dentro del evaporador. En tal caso, el condensado destilado es retirado desde el fondo. Tales evaporadores son conocidos también como evaporadores de ruta corta.

Los evaporadores son bien conocidos en la técnica y están disponibles, entre otros, de Niro, Columbia Energy, Pfaudler, Buss - SMS - Canzler GmbH, GIG Karasek y InCon. por ejemplo, en Kirk - Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2a edición (1965), volumen 8, páginas 569 - 570 así como en Chemical Engineering de Coulson y Richardson, volumen 2, quinta edición, Particle Technology and Separation Processes, Butterworth Heinemann (2002) parágrafo 14.7.6 en las páginas 814 - 816, se da una vista de conjunto.

En el equipo de acuerdo con la figura 1, la corriente efluente de los pasos de decantación y lavado entra al evaporador A como la corriente 1 de alimentación. El evaporador tiene cuchillas rotativas montadas sobre un asta movida por el motor M. La temperatura dentro del evaporador A es controlada por medio de una chaqueta de calentamiento dentro de la cual el aceite caliente entra vía la línea 8 y sale vía la línea 9. La alimentación forma una película delgada que cae en dirección vertical a lo largo de la pared del evaporador A. Cuando la corriente de alimentación viaja hacia abajo, se vaporizan los componentes volátiles y se colectan como un destilado vía la línea 2. El residuo de alto punto de ebullición permanece en forma líquida y es retirado como una corriente 7 de fondo.

Después de abandonar el evaporador A, la corriente 2 de vapor destilado es condensada en un enfriador B, dentro del cual se introduce refrigerante vía la línea 10 y se retira vía la línea 11. La corriente 3 de condensado es retirada del enfriador B y dirigida a una trampa C fría, desde donde el producto condensado es recolectado como corriente 4. Desde la trampa C fría una línea 5 de vacío conduce a la bomba D de vacío, desde donde el gas inerte es retirado vía la línea 6. La trampa C fría es enfriada mediante aceite refrigerante que entra vía la línea 12 y sale vía la línea 13.

Primera corriente

La primera corriente es la corriente de vapor evaporado de la película descendente. Esta corriente de vapor es entonces recolectada y condensada en un enfriador. La primera corriente contiene los componentes recuperables de la corriente mixta.

De acuerdo con una realización preferida, la primera corriente consiste esencialmente en tetrahaluro de metal de transición, preferiblemente tetrahaluro de metal de transición de grupo 4 o grupo 5, en particular tetrahaluro de titanio, tetrahaluro de zirconio o tetrahaluro o de vanadio. Especialmente preferible es un tetracloruro de metal de transición, tal como tetracloruro de titanio, tetracloruro de zirconio o tetracloruro de vanadio y en particular tetracloruro de titanio. De acuerdo con esta realización, la primera corriente contiene de 90 a 100 %, preferiblemente de 95 a 100 % y en particular de 99 a 100 %, tal como 99.5 %, de tetrahaluro de metal de transición.

De acuerdo con otra realización preferida, la primera corriente contiene el tetrahaluro de metal de transición mencionado anteriormente y adicionalmente un hidrocarburo o una mezcla de hidrocarburos. El hidrocarburo es el mismo que el líquido de lavado discutido anteriormente. En esta realización, la primera corriente contiene de 5 a 70 % en peso de tetrahaluro de metal de transición y de 30 a 95 % en peso del hidrocarburo o de la mezcla de hidrocarburos.

Típicamente, en la primera corriente se recupera de aproximadamente 50 a 95 % de los componentes recuperables, mientras el resto va dentro de la segunda corriente. Mientras sería económicamente ventajoso recuperar tanto como fuera posible de los componentes recuperables, existen límites prácticos en que la segunda corriente tiene que ser procesable.

Como la persona experta en la técnica entiende, también algo de alcoxihaluro de metal de transición puede estar presente en la primera corriente. La cantidad de tales alcoxihaluros es preferiblemente inferior a 2 % en peso y más preferiblemente inferior a 1 % en peso de la primera corriente.

Tratamiento adicional de la primera corriente

Cuando la primera corriente contiene más de un componente recuperable, por ejemplo un haluro de metal de transición y un hidrocarburo aromático, entonces se prefiere separar adicionalmente los componentes de modo que cada componente puede ser reciclado individualmente al proceso de manufactura del catalizador. La separación de los componentes puede ser lograda mediante técnicas de separación bien conocidas, tales como destilación instantánea, destilación, arrastre y similares.

Preferiblemente, los componentes son separados por destilación. En el proceso de destilación, el hidrocarburo es recuperado típicamente como el destilado y el tetrahaluro de metal de transición, como el producto de fondo. Típicamente, entonces la corriente de destilado contiene de 80 a 100 % en peso del hidrocarburo o la mezcla de hidrocarburos, preferiblemente de 90 a 100 % en peso y más preferiblemente de 95 a 100 % en peso. La corriente de fondo contiene de 80 a 100 % en peso de tetrahaluro de metal de transición, preferiblemente de 90 a 100 % y más preferiblemente de 95 a 100 %. En una realización particular, la corriente de destilado contiene de 99 a 100 % en peso de tolueno y la corriente de fondo de 99 a 100 % en peso de tetracloruro de titanio.

Segunda corriente

La segunda corriente contiene el residuo del evaporador. Contiene principalmente haloalcóxidos de metal de transición. Contiene también algo de tetrahaluro de metal de transición, pero también pequeñas cantidades de componentes sólidos o de alto punto de ebullición usados en el proceso de manufactura del catalizador, tales como dicloruro de magnesio, donador de electrones y similares. Mientras sería ventajoso retirar todo el tetrahaluro metálico de la segunda corriente, esto daría como resultado que la segunda corriente se tornara demasiado viscosa para ser manejada. Por ello, necesariamente algo de tetrahaluro de metal de transición permanece en la segunda corriente. También, en la segunda corriente puede estar presente algo de hidrocarburo residual.

Como un ejemplo, la segunda corriente contiene de 10 a 40 % en peso del tetrahaluro de metal de transición, de 10 a 80 % en peso de haloalcóxidos de metal de transición, de 10 a 40 % en peso de donador de electrón y dicloruro de magnesio y hasta 10 % en peso de hidrocarburos.

Típicamente, la segunda corriente y sus componentes no pueden ser recuperados y reutilizados. En cambio, la segunda corriente es una corriente residual y es dispuesta. Contiene componentes ambientalmente peligrosos. Así, es considerada un residuo problemático y tiene que ser tratada de acuerdo con ello.

Ventajas de la invención

La presente invención suministra un proceso económico y simple para recuperar y reciclar componentes usados en la manufactura de catalizadores de polimerización de olefina. El proceso es confiable en operación y los componentes pueden ser recuperados en alto rendimiento.

Ejemplos

Métodos

Contenido de titanio y magnesio

El análisis elemental de corrientes residuales de catalizador fue ejecutado tomando una muestra líquida de masa, M, bajo condiciones inertes. La muestra fue tratada entonces con iso-propanol, se agitó y luego se acidificó con ácido nítrico diluido mientras se agitaba. Se abrió entonces el vial de muestra y se transfirió a un disco de Pt, se enjuagó el vial con iso-propanol y ácido nítrico diluido adicionales. Se transfirió entonces el disco de Pt a un baño caliente de arena (~80 °C) y se evaporó durante la noche. Se diluyeron los residuos de muestra hasta un volumen conocido, V, disolviendo en ácido nítrico (HNO_3, 65 %, 5 % de V), ácido fluorhídrico (HF, 40 %, 3 % de V) y agua recientemente desionizada (DI) (5 % de V). Se transfirió luego la solución a un matraz volumétrico de polipropileno y se enjuagó el disco de Pt y se diluyó la muestra con agua DI hasta el volumen final, V, y se dejó estabilizar por dos horas.

El análisis fue realizado a temperatura ambiente usando un espectrómetro de emisión óptica de plasma acoplado por inducción (ICP-OES) Thermo Elemental ICAP 6300 que fue calibrado usando un blanco (una solución de HNO_3 al 5 %, HF al 3 % en agua DI), y estándares de 0.5 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm y 300 ppm de Al, Mg y Ti en soluciones de 5 % HNO_3, 3 % HF en agua DI.

Inmediatamente antes del análisis se “recalcula la pendiente” de la calibración usando el blanco y estándar de 100 ppm, se corre una muestra de control de calidad (20 ppm de Al, Mg y Ti en una solución de HNO_3 al 5 %, HF al 3 % en agua DI) para confirmar el cálculo de la pendiente. La muestra de control de calidad es corrida también después de cada quinta muestra y al final de un conjunto programado de análisis.

Se vigiló el contenido de Mg usando la línea de 285.213 nm y el contenido de Ti usando la línea de 336.121 nm. Se vigiló el contenido de aluminio mediante la línea de 167.079 nm, cuando la concentración de Al en la muestra de ICP estaba entre 0-10 ppm (calibrado sólo a 100 ppm) y vía la línea de 396.152 nm para concentraciones de Al por encima de 10 ppm.

Los valores reportados son un promedio de tres alícuotas sucesivas tomadas de la misma muestra y se relacionan hacia atrás con el catalizador original tomando como entrada en el software la masa original de muestra y el volumen de dilución.

Contenido de $TiCl_4$

Se asumió que todo el titanio estaba presente como $TiCl_4$ y haloalcóxido del tipo $TiCl_3OEHA$. En los cálculos la concentración de estos componentes estaba basada en la cantidad de Ti (por ICP-AES) y 2-etilhexanol (hidrólisis de muestra y subsiguiente análisis por GC) a partir de lo cual se calculó la cantidad molar de tetracloruro de titanio mediante:

$$n_{TiCl4} = n_{Ti,\ total} - n_{Ti,\ TiCl3OEHA}\ [mol] \qquad (1)$$

Donde $n_{Ti,\ TiCl3OEHA} = n_{EHA}$ [mol].

Contenido de hidrocarburos

La determinación de la cantidad de hidrocarburos en la muestra fue ejecutada usando GC (gas de arrastre He, detector de FI, columna DB-1, 30 m x 0.32 mm, espesor de película 0.25 µm).

Se pesaron 50-100 mg de la muestra en un vial de 20 ml (exactitud de pesada 0.1 mg). Se añadieron 3-4 ml de diclorometano, a esto siguió una masa conocida de nonano como estándar interno. Se aplicó ultrasonido a la muestra por 5-10 min en un baño de ultrasonido. Se diluyó la muestra apropiadamente y se filtró una muestra líquida usando filtro de 0.45 µm al vial de muestra del instrumento GC.

La fase de calentamiento involucró retención a 40 °C por 5 min, aumento en rampa a 10°C/min hasta 250 °C donde se mantuvo la temperatura por 4 min adicionales.

Para el análisis de 2-etilhexanol se añadió aproximadamente 1 ml de agua a la solución antes de aplicar ultrasonido. Cuando se transfirió la muestra al vial de GC, se retiró una muestra de la fase orgánica únicamente.

El contenido del componente x, C_x, en la muestra fue entonces calculado a partir de:

$$C_x\ (\text{en \% en peso}) = A_x \cdot F \cdot M_i/(A_y \cdot F_{est.\ int.} \cdot M_{muestra}) \cdot 100$$

donde A_x es el pico del componente x, F es el factor del componente x, M_i es el peso del estándar interno (nonano) en mg, A_y es el área de pico del estándar interno, $F_{est.\ int.}$ es el factor del estándar interno y $M_{muestra}$ es el peso de la muestra en mg.

Usualmente los resultados son calculados automáticamente por el computador que controla el aparato GC. El límite de detección para hidrocarburos es 0.01 % en peso y para 2-etilhexanol 0.1 % en peso.

Contenido de alcoxihaluros de titanio

Se asumió que todo el titanio estaba presente como $TiCl_4$ y haloalcóxido del tipo $TiCl_3OEHA$. En los cálculos, la concentración de estos componentes se basó en la cantidad de Ti (por ICP-AES) y 2-etilhexanol (hidrólisis de muestra y subsiguiente análisis GC). La cantidad de 2-etilhexanol es entonces tomada como la cantidad de Ti-alcoxihaluro de Ti, es decir $n_{Ti,\ TiCl3OEHA} = n_{EHA}$ [mol].

Contenido de $MgCl_2$

El contenido de $MgCl_2$ en la mezcla líquida fue determinado a partir del análisis de Mg como se describió anteriormente asumiendo que todo el Mg está en la forma de MgI_2.

Contenido de di-2-etilhexilftalato

El contenido de di-2-etilhexilftalato en la fase líquida fue medido usando HPLC (detector UV, columna RP-8, 250 mm x 4 mm). Se usó di-2-etilhexilftalato puro para preparar soluciones estándar.

Se pesaron 50-100 mg de la muestra en un vial de 20 ml (exactitud de pesaje 0.1 mg). Se añadieron 10 ml de acetonitrilo y se trató la suspensión de muestra por 5-10 min en un baño de ultrasonido. Se diluyó apropiadamente la suspensión de acetonitrilo y se filtró una muestra líquida usando filtro de 0.45 µm al vial de muestra del instrumento HPLC. Se obtuvieron las alturas de pico de HPLC.

Se calculó el porcentaje de donador en la muestra, usando la siguiente ecuación:

$$\text{Porcentaje (\%)} = A_1 \cdot c \cdot V \cdot A_2^{-1} \cdot m^{-1} \cdot 0.1\%$$

donde

A_1 = altura del pico de muestra
c = concentración de la solución estándar (mg/l)
V = volumen de la solución de muestra (ml)
A_2 = altura del pico estándar
m = peso de la muestra (mg)

Ejemplo 1

Los componentes de catalizador sólido Ziegler-Natta fueron sometidos a una etapa de lavado con tolueno. La etapa de lavado consistió en un paso de decantación y un paso de lavado. En el paso de decantación, una parte de la fase líquida fue retirada del catalizador, de modo que aproximadamente 20 % del líquido permaneció con el catalizador. Entonces, se añadió al catalizador un volumen de tolueno correspondiente al volumen de líquido retirado. Luego, se retiró el líquido de la misma forma que en el paso de decantación descrito anteriormente.

Se recuperó y analizó la fase líquida. Se encontró que contenía 58 % en peso de tolueno, 26 % en peso de $TiCl_4$, 6 % de heptano, 8 % de haloalcóxidos de titanio, 1.5 % de un di-2-etilhexilftalato y 0.5 % de $MgCl_2$. Esta es denominada como líquido A.

Ejemplo 2

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que se usó un método de preparación diferente del catalizador. Se encontró que la fase líquida contenía 65 % en peso de tolueno, 20 % en peso de $TiCl_4$, 6 % de heptano, 7 % de haloalcóxidos de titanio, 1.5 % de un di-2-etilhexilftalato y 0.5 % de $MgCl_2$. Esta es denominada como líquido B.

Ejemplo 3

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que se usó un método de preparación diferente del catalizador. Se encontró que la fase líquida contenía 64 % en peso de tolueno, 22 % en peso de $TiCl_4$, 4 % de heptano, 6 % de haloalcóxidos de titanio, 2.5 % de un di-2-etilhexilftalato y 1.5 % de $MgCl_2$. Esta es denominada como líquido C.

Se condujeron los Ejemplos 4 y 5 de abajo para demostrar la máxima recuperación del destilado.

Ejemplo 4

Se transfirió el líquido C (del Ejemplo 3) a un evaporador de película delgada suministrado por GIG Karasek GmbH que tiene un diámetro de 70 mm y una longitud de 190 mm. El evaporador tiene un cuerpo cilíndrico que es barrido en vaivén con cuchillas rotativas. Tiene una superficie caliente de 4 dm^2 y tres cuchillas contra el chapoteo. El evaporador fue operado bajo atmósfera de argón.

En el evaporador se formó una película C descendente de líquido C, a una presión absoluta de 220 hPa (220 mbar, 0.2 bar). La temperatura del aceite que calienta las paredes del evaporador era 60 °C. La velocidad de rotación de las cuchillas de vaivén era 392 revoluciones por minuto. La rata de alimentación del líquido C era 4 g/min. En total se trataron 109.4 gramos de líquido C como se describió anteriormente. El espesor de la película fue inferior a 1 mm.

En consecuencia, se recuperaron 99 gramos de la fracción de destilado y 10.4 gramos de residuo. El residuo era viscoso y fluía lentamente bajo las condiciones de prueba, probablemente debido a una muy alta relación de destilado a residuo. Sin embargo, no se detectó obstrucción del equipo. En la tabla 1 se muestran datos y resultados.

Se analizó la fracción de destilado y se encontró que contenía 73 % de tolueno, 22 % de $TiCl_4$ y 5 % heptano. También se analizó el residuo y se encontró que contenía 19 % de $TiCl_4$, 43 % de $TiCl_3C_8H_{16}OH$, 13 % de $C_{24}H_{38}O_4$, 1 % de C_7H_{16} y 6 % de $MgCl_2$.

Ejemplo 5

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4 excepto que la presión era 450 hPa (450 mbar), la temperatura del aceite era 80 °C y la rata de alimentación 2.5 g/min. El residuo fluía bajo las condiciones de prueba y no se detectó obstrucción del equipo. En la tabla 1 se muestran otros datos y resultados.

Se condujeron los Ejemplos 6 y 7 para demostrar el máximo rendimiento.

Ejemplo 6

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4 excepto que se usó el líquido B en lugar de líquido C y que la temperatura del aceite era 70 °C, la presión era 240 hPa (240 mbar) y la rata de alimentación era 7 g/min. El residuo fluía bajo las condiciones de prueba y no se detectó obstrucción del equipo. En la tabla 1 se muestran otros datos y resultados.

Ejemplo 7

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 6 excepto que la temperatura del aceite era 80 °C, la presión 250 hPa (250 mbar) y la rata de alimentación 8 g/min. El residuo fluía bajo las condiciones de prueba y no se detectó obstrucción del equipo. En la tabla 1 se muestran otros datos y resultados.

Ejemplo 8 de comparación

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4 excepto que se usó líquido A en lugar de líquido C. Además, la temperatura del aceite era 110 °C, la prueba fue conducida a presión atmosférica (1000 hPa (1.0 bar) y la rata de alimentación fue 6 g/min.

El residuo se tornó extremadamente viscoso y fluía difícilmente, incluso aunque la relación de residuo a destilado era algo mayor a la del Ejemplo 4. Adicionalmente, se formaron grumos en el fondo del evaporador y estos no pudieron ser retirados durante la corrida. En la tabla 1 se muestran datos y resultados adicionales.

Ejemplo 9

Se analizó la fracción de destilado del Ejemplo 4 y se encontró que contenía 73 % de tolueno, 22 % de $TiCl_4$ y 5 % de heptano. Fue dirigida a un paso de destilación a una presión absoluta de 1 bar, en el que el destilado así obtenido contenía 1 % de $TiCl_4$, 93 % de tolueno y 6 % de heptano. El producto de fondo contenía 99.5 % de $TiCl_4$ y 0.5 % de tolueno. La temperatura en el fondo de la columna fue 136 °C.

Tabla 1: datos de experimentos de evaporación (presión: 1 mbar = 1 hPa)

Ejemplo	Material	Temperatura, °C	Presión, mbar	Barrido de vaivén RPM	Alimentación, g/min	Residuo, gramos	Destilado, gramos	R/D,
4	C	60	220	392	4	10.4	99.0	0.11
5	C	80	450	335	2.5	34.9	187.5	0.19
6	B	70	240	340	7	26.6	79.8	0.33
7	B	80	250	345	8	43.9	143.3	0.31
8	A	110	1000	406	6	12.51)	80.4	0.16
Notas: 1) Se formaron grumos en el evaporador y la masa de los grumos no está incluida en los datos. Por ello, la masa verdadera del residuo era mayor a la que fue medida.								

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la recuperación de un tetrahaluro de metal de transición, desde una corriente de proceso, el cual comprende los pasos de:

(a) establecimiento de una corriente mixta que comprende el tetrahaluro de metal de transición y haloalcóxidos de metal de transición;

(b) formación de una película líquida descendente de la corriente mixta del paso (a), a una temperatura desde 50 a 85 °C y una presión absoluta desde 100 a 600 hPa (0.1 a 0.6 bar);

(c) establecimiento de una primera corriente de la película del paso (b), la cual contiene de 90 a 100 % de componentes recuperables y una segunda corriente que contiene aproximadamente 20 a 80 % de haloalcóxidos de metal de transición.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que dicha primera corriente contiene menos de 1 % en peso de haloalcóxidos de metal de transición.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o reivindicación 2 en el que la relación residuo a destilado R/D es de 0.05 a 0.35.

4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que dicho metal de transición es un metal de transición del grupo 4 o grupo 5.

5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que dicho metal de transición es titanio.

6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que dicho tetrahaluro de metal de transición es un tetracloruro de metal de transición y el haloalcóxido de metal de transición es un cloroalcóxido de metal de transición.

7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 que comprende los pasos de

(a-1) someter a un paso de lavado un componente sólido de catalizador de polimerización de olefinas, mediante puesta en contacto del mismo con un líquido de lavado, para producir una mezcla que comprende el componente de catalizador sólido y el líquido de lavado;

(a-2) división de la mezcla del paso (a-1) en una fracción de producto que comprende la mayoría del componente de catalizador sólido y una fracción líquida que comprende el líquido de lavado;
(a-3) recuperación de la fracción líquida; y

(a-4) establecimiento de la corriente mixta que comprende tetrahaluro de metal de transición y haloalcóxidos de metal de transición, de dicha fracción líquida.

8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7 en el que el líquido de lavado es seleccionado de un grupo que consiste en tetrahaluros de metal de transición, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos y sus mezclas.

9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 8 en el que el líquido de lavado es seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos y sus mezclas.

10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9 que comprende los pasos de

(d) envío de la primera corriente a un paso de destilación;

(e) retiro de una primera corriente liviana de dicho paso de destilación, que comprende por lo menos 80 % del líquido de lavado; y

(f) retiro de una primera corriente de fondo de dicho paso de destilación, que comprende por lo menos 80 % en peso de tetrahaluro de metal de transición.

11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10 en el que la primera corriente liviana contiene por lo menos 90 % del líquido de lavado.

12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10 o 11 en el que la primera corriente de fondo contiene por lo menos 95 % en peso de tetrahaluro de metal de transición.

13. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12 en el que dicho líquido de lavado es seleccionado del grupo que consiste en benceno, tolueno, 1,2-dimetilbenceno, 1,3-dimetilbenceno, 1,4-dimetilbenceno, etilbenceno, 1,2-dietilbenceno, 1,3-dietilbenceno y 1,4-dietilbenceno.

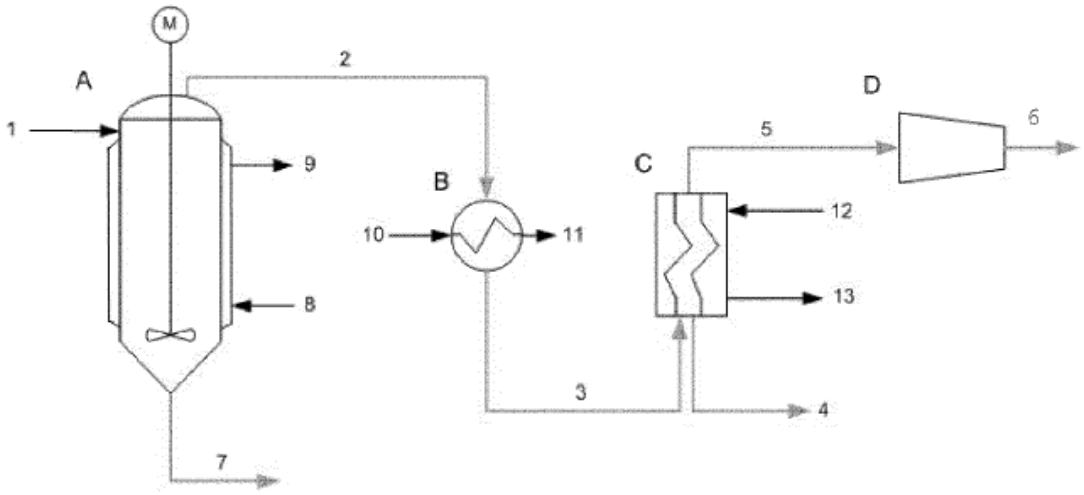

Figura 1