

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 920**

51 Int. Cl.:

C07C 7/04 (2006.01)

C07C 11/107 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.06.2013** E 13305742 (2)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017** EP 2703373

54 Título: **Procedimiento de separación de hexeno-1 a partir de una mezcla de productos resultantes de una zona de trimerización de etileno**

30 Prioridad:

04.07.2012 FR 1201886

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

22.02.2018

73 Titular/es:

**AXENS (100.0%)
89 Bd. Franklin Roosevelt, B.P. 50802
92508 Rueil-Malmaison Cedex, FR**

72 Inventor/es:

**VINEL, DANIEL-JEAN;
CHODORGE, JEAN-ALAIN;
PIGOURIER, JÉRÔME;
MARTIN, PIERRE-YVES y
BOURNAY, LAURENT**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 655 920 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de separación de hexeno-1 a partir de una mezcla de productos resultantes de una zona de trimerización de etileno

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a la producción de hexeno-1, más específicamente, a un procedimiento de producción y separación de hexeno-1 a partir de una mezcla de productos resultantes de una zona de trimerización de etileno. También se divulga una unidad de producción y separación de hexeno-1 que comprende una zona de trimerización de etileno.

Técnica anterior

15 El hexeno-1 se puede producir con una selectividad elevada por oligomerización de etileno, en particular, por trimerización de etileno en un sistema catalítico, en fase generalmente homogénea, en presencia o ausencia de disolvente. Pese a la selectividad del catalizador de trimerización para la formación de hexeno-1, la reacción forma, aparte del etileno sin convertir, productos secundarios. El efluente resultante de la trimerización de etileno puede comprender alfa-olefinas, buteno-1, octeno-1, decenos y principalmente hexeno-1, así como el disolvente de oligomerización y subproductos C12+ (es decir que consta de al menos 12 átomos de carbono por molécula). Dicho efluente también comprende el catalizador.

20 Uno de los problemas importantes en este campo se refiere a la separación de hexeno-1 de los otros constituyentes de la mezcla resultante de la reacción de trimerización de etileno con un grado de pureza acorde con el uso posterior de hexeno-1, por ejemplo, como comonomero en la producción de polietileno.

Una serie de procedimientos se han desarrollado para mejorar la separación de hexeno-1 al tiempo que se reduce los costes relacionados con la inversión necesaria para construir las instalaciones implementadas.

30 Normalmente, la separación de los productos de oligomerización puede realizarse con medios de separación, tales como columnas de destilación, que funcionan en serie y se basan en las diferencias en los puntos de ebullición de los compuestos a separar. De este modo, la primera columna de destilación separa el etileno, el compuesto más volátil que sale de la parte superior de la columna, los otros constituyentes más pesados que salen del fondo de la columna y se suministran a una segunda columna en la que se obtiene hexeno-1.

35 Por ejemplo, la patente US 7.476.775 describe un procedimiento de separación de un efluente de oligomerización que comprende una separación del efluente resultante de la reacción de oligomerización en una fracción líquida y una fracción gaseosa, la destilación de la fracción líquida y la fracción gaseosa para recuperar las fracciones de productos de oligomerización.

40 La patente US 5.853.551 del solicitante describe un esquema de separación de etileno y buteno-1 de C4+, y buteno-1 de C6+, y hexeno y octeno de C10+ y del disolvente, y finalmente dos separaciones, por una parte, de hexeno-1 y octeno-1 y, por otra parte, del disolvente y de C10+. La patente US 5.853.551 describe un esquema que consiste en añadir buteno-1 adicional en la primera columna a destilar con el fin de mantener la temperatura del fondo de la columna con valores en torno a los cuales las alfa-olefinas son estables y poder separar el etileno con un poco de buteno-1 en el cabezal de la columna.

45 La patente EP 2 098 542 describe un procedimiento de separación de hexeno-1 resultante de un efluente de trimerización de etileno en el que el fondo de la columna de destilación se recicla a la zona de reacción.

50 La solicitud WO 2011/112184 describe el mismo tipo de procedimiento en el que el fondo de una columna de evaporación súbita se recicla con el fin de ayudar a recalentar dicha columna. Los procedimientos propuestos en la técnica anterior tienen un peso inferior en particular en términos de eficiencia en la selectividad de separación y de eficacia energética. Existe siempre, así pues, una necesidad de mejora de los procedimientos de separación de los productos de oligomerización, en particular, de trimerización de etileno para la producción de hexeno-1.

Se ha desarrollado por el solicitante, un nuevo procedimiento de separación de los productos de oligomerización que permiten solventar los problemas mencionados anteriormente.

60 Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de separación de hexeno-1 a partir de una mezcla resultante de una sección de reacción de trimerización de etileno, comprendiendo dicha mezcla, etileno, disolvente, catalizador de trimerización de etileno y productos formados, que incluyen hexeno-1, el procedimiento comprende al menos las siguientes etapas:

a) separar en una primera columna de destilación, la mezcla resultante de la reacción de trimerización de etileno, en una fracción del cabezal que comprende etileno y una fracción del fondo,
 b) separar, en al menos otra columna de destilación, al menos una parte de un efluente procedente de la fracción del fondo resultante de la etapa a) en una fracción del cabezal que comprende hexeno-1 y buteno-1 y una fracción del fondo,
 c) separar, en una columna de destilación final, al menos una parte de la fracción que comprende hexeno-1 y buteno-1 resultante de la etapa b) en una fracción del cabezal que comprende principalmente buteno-1 y en una fracción del fondo que comprende principalmente hexeno-1, y en dicho procedimiento:

- al menos una parte de un efluente procedente de la fracción del fondo resultante de la etapa b) se regresa a la sección de reacción y al menos otra parte de dicha fracción del fondo resultante de la etapa b) se utiliza en al menos un circuito de recirculación que conecta la sección de reacción y la columna de dicha etapa b), dicho circuito de recirculación permite enfriar la sección de reacción y recalentar dicha columna de la etapa b).

En una variante según la invención, al menos una parte de un efluente procedente de la fracción de fondo resultante de la etapa b) se envía a al menos una columna de destilación para eliminar una fracción del fondo que comprende esencialmente olefinas C8+ antes de enviar de nuevo al menos una parte de la fracción del cabezal resultante de dicha columna de destilación a la sección de reacción.

En otra variante según la invención, al menos una parte de un efluente procedente de la fracción del fondo resultante de la etapa a) se envía a al menos una columna de destilación para eliminar una fracción del fondo que comprende esencialmente olefinas C8+ antes de enviar al menos una parte de la fracción del cabezal resultante de dicha columna de destilación a la columna de destilación de la etapa b).

Ventajosamente según el procedimiento de la invención, se vuelve a enviar al menos una parte de un efluente procedente de la fracción del fondo resultante de la etapa b) al cabezal de la primera columna de la etapa a) para lavar el etileno que sale del cabezal de dicha primera columna y conducir la fracción de olefinas C4⁺ hacia el fondo de dicha primera columna.

Otras características y ventajas de la invención resultarán evidentes tras la lectura de la siguiente descripción detallada.

Descripción detallada de la invención

Listado de figuras

La descripción y las figuras presentadas a continuación permiten ilustrar más claramente los modos de realización del procedimiento de la invención y revelan el conjunto de ventajas asociadas con la implementación de este procedimiento.

La Figura 1 ilustra, de manera no limitativa, un modo de realización, en el que al menos una parte de la fracción del fondo resultante de la etapa a) se envía a una columna de destilación para eliminar una fracción C8+ antes de enviarse a la columna de destilación de la etapa b).

La figura 2, ilustra de manera no limitativa, un modo de realización, en el que al menos una parte de un efluente procedente de la fracción del fondo resultante de la etapa b) se envía a al menos una columna de destilación para eliminar una fracción del fondo que comprende esencialmente olefinas C8+ antes de volver a enviar al menos una parte de la fracción del cabezal resultante de dicha columna de destilación a la sección de reacción.

En el siguiente texto, se hará referencia a los números indicados en las figuras 1 y 2 para mayor claridad.

Sección de reacción

El procedimiento de la invención comprende una sección de reacción de trimerización de etileno. Durante la reacción de trimerización, el etileno se pone en contacto con un catalizador de oligomerización para producir hexeno-1.

Los catalizadores que permiten realizar la reacción de trimerización de etileno pueden ser heterogéneos u homogéneos con respecto al medio de reacción. En general, constan de al menos uno de los siguientes elementos: un metal de transición, un compuesto ácido o un compuesto básico.

Generalmente, los diversos compuestos son por lo tanto separados en dos partes, por una parte, el constituyente esencial del catalizador activado que contiene el metal principal, llamado así pues con frecuencia "catalizador", y los constituyentes secundarios que sirven para activar el constituyente esencial y mantener su actividad, llamados así pues con frecuencia "activador".

Ventajosamente según el procedimiento de la invención, los diversos compuestos implicados en la preparación del catalizador activado se almacenan en al menos dos cámaras diferentes y el catalizador resultante de su mezcla se almacena en una cámara. En un modo de realización del procedimiento según la invención, el catalizador activado ya listo para su empleo se transfiere a una única cámara a partir de la cual se suministra el reactor. El catalizador y el activador se bombean ventajosamente de forma separada con caudales controlados con el fin de ajustar las relaciones molares de estos diferentes compuestos. La reacción de trimerización de etileno es exotérmica. Por tanto, es necesario controlar el calor de reacción. Ventajosamente, este control de la exotermicidad se realiza por medio de uno o más circuitos de reciclado del medio de reacción mediante el paso de dicho medio de reacción a través de al menos un intercambiador térmico. Por lo tanto, el catalizador y el activador pueden inyectarse en los circuitos de reciclado del reactor de la sección de reacción, preferentemente en dos lugares diferentes.

Cualquier catalizador de trimerización de etileno se puede utilizar en el esquema de procedimiento según la invención. En particular, los catalizadores descritos en la solicitud de patente WO07/039851 o en las solicitudes de patentes WO04/056479, WO03/053891 o WO02/04119. El catalizador utilizable en el procedimiento según la invención puede comprender un complejo de un elemento de transición. Este complejo se forma por la complejación del metal con al menos un ligando que comprende heteroátomos tales como nitrógeno, oxígeno o fósforo, lo que permite la solubilización de este metal en un medio hidrocarbonado. El complejo puede ser por ejemplo un compuesto oxigenado orgánico: éter, éster, acetal, cetal, etc....

Se sabe que los catalizadores a base de cromo son catalizadores de trimerización de etileno muy activos que conducen a la formación de hexeno-1, y con una buena selectividad, es decir, con menos polietileno y una pequeña proporción de butenos. Los catalizadores y activadores utilizables en el procedimiento según la invención son por ejemplo mezclas de un compuesto de cromo (catalizador) tal como haluros, carboxilatos, acetilacetatos, ariloxi o alcoxi, con un compuesto ariloxi de un elemento tal como aluminio, magnesio, calcio, estroncio o bario, y un hidrocarbilarluminio (activador). Tales catalizadores y activadores se describen por ejemplo en la patente FR 2802833. El compuesto hidrocarbilarluminio mencionado anteriormente también se puede reemplazar con cualquier compuesto hidrocarbilo de otro elemento tal como aluminio, galio, niobio, tántalo, itrio o una tierra rara tal como lantano. El compuesto de hidrocarbilo también puede ser halogenado, por ejemplo como se describe en la solicitud de patente WO 2007/039851.

Según la invención, los componentes del catalizador activado se ponen ventajosamente en contacto en un disolvente compuesto de al menos un hidrocarburo seleccionado entre los siguientes hidrocarburos saturados: hexano, ciclohexano, heptano, butano, tolueno, ortoxileno, isobutano, 2,2 dimetilpentano o entre los siguientes hidrocarburos insaturados: mono-olefinas o diolefinas que constan de 4 a 10 átomos de carbono o compuestos aromáticos tales como por ejemplo benceno, tolueno o xilenos. Se utiliza de manera más preferentemente hidrocarburos insaturados.

Ventajosamente, el disolvente utilizado se selecciona entre 2,2 dimetilpentano, ciclohexano, tolueno u ortoxileno, y más preferentemente entre 2,2 dimetilpentano y ciclohexano.

Según el procedimiento de la invención, la reacción de trimerización de etileno se lleva a cabo en uno o más reactores. Uno o más reactores pueden ser cualquier medio adecuado conocido por el experto en la materia. Por ejemplo, en el caso de catalizadores heterogéneos sólidos, se puede utilizar reactores de lecho fijo, reactores de lecho fluidizado, reactores de lecho circulante, columnas catalíticas o reactores adecuados para la aplicación de los catalizadores homogéneos, tales como reactores tubulares, con tanques de agitación, con equilibrio líquido/vapor...

La reacción de trimerización de etileno se puede llevar a cabo por lotes, en forma semicontinua o continua. Preferentemente, se lleva a cabo de forma continua.

Según el procedimiento de la invención, las condiciones operativas del reactor de trimerización son tales que el medio de reacción es el punto de burbujeo. Este punto de burbujeo está garantizado por la retirada permanente de vapor, por lo general un pequeño caudal de vapor (13) en el cabezal del reactor. Ventajosamente según la invención, se envía (14) al menos una parte del vapor retirado en el cabezal del reactor (13) en la columna de destilación 25. Preferentemente, dicho reactor se agita perfectamente. Esta agitación se favorece entre otros por el circuito de reciclado al reactor (18, 18b).

Ventajosamente, la temperatura de la reacción de trimerización de etileno se comprende entre 0 y 300 °C, preferentemente entre 30 y 210 °C, más preferentemente entre 100 °C y 180 °C. La presión de operación se selecciona para mantener el medio de reacción de la reacción de trimerización de etileno en el punto de burbujeo. Dicha presión está comprendida preferentemente entre 0,1 y 35 MPa, preferentemente entre 1 y 20 MPa, y más preferentemente entre 5 y 15 MPa.

Según el procedimiento de la invención, desde la salida de la sección de reacción de trimerización de etileno (reactor 12), el catalizador y su activador contenidos en la fracción del fondo (21) que sale de dicho reactor se neutralizan ventajosamente por la inyección de un inhibidor (22). La mezcla se realiza generalmente utilizando un mezclador dinámico en línea o un mezclador estático en línea. La neutralización del catalizador y su activador se realiza por

cualquier compuesto conocido por el experto en la materia por su actividad inhibidora del catalizador de trimerización. Dicho compuesto se selecciona generalmente entre aminas, preferentemente aminas primarias o secundarias de fórmula general R_1R_2NH en la que R_1 es hidrógeno o un radical hidrocarbonado y R_2 es un radical hidrocarbonado. Se utiliza preferentemente un inhibidor seleccionado entre los siguientes compuestos o sus mezclas: ciclohexilamina, etil-2-hexilamina, arilamina, estearilamina, oleilamina, anilina, N-metil anilina, dibutilamina, didecilamina, las mezclas de aminas obtenidas a partir de cuerpos grasos naturales tales como los siguientes, aceite de palma o aceite de copra.

El inhibidor también se puede seleccionar entre alcoholes lineales o ramificados que tienen preferentemente 2 a 20 átomos de carbono, más preferentemente 5 a 15 átomos de carbono. Muy preferentemente, el inhibidor es un alcohol ramificado que comprende al menos una ramificación hidrocarbilo, por ejemplo un alcohol que consta de al menos una ramificación metilo, etilo, propilo, o butilo fijada a una cadena alcohol que tiene preferentemente entre 2 y 16 átomos de carbono y muy preferentemente entre 4 y 10 átomos de carbono. Preferentemente, el inhibidor se selecciona entre los siguientes alcoholes o sus mezclas: 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 2-metil-hexanol, 2-etil-hexanol, 3-octanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 4-heptanol, 2-metil-3-heptanol, 1-octanol, 2-octanol, 3-octanol, 4-octanol, 7-metil-2-decanol, 1-decanol, 2-decanol, 3-decanol, 4-decanol, 5-decanol, 2 etil-1-decanol.

El inhibidor se añade preferentemente a la temperatura a la que tiene lugar la reacción de trimerización.

Esta etapa de neutralización de cualquier actividad catalítica permite en particular evitar que la presencia del catalizador aún activo no altere, por reacción no controlada, la pureza de los productos de la reacción inicial de trimerización.

El medio de reacción resultante del reactor (21) neutralizado se envía a continuación a una unidad de separación (23) en la que se separa, por una parte, el catalizador neutralizado así como los subproductos pesados (C_{12+}) de la reacción y, por otra parte, etileno no convertido, los otros productos formados y el disolvente. Según la invención, la fracción resultante de la unidad de separación (23) que contiene etileno no convertido, los productos formados y el disolvente se envía en forma de vapor (24) a la sección de destilación. La separación en la unidad de separación (23) se realiza ventajosamente por una serie de flashes escalonados.

Ventajosamente, el medio de reacción resultante del reactor (21) se expande a una presión comprendida entre 2 y 5 MPa, preferentemente entre 3 y 4,5 MPa. Dicha mezcla de reacción expandida se vaporiza entonces por calentamiento hasta una temperatura comprendida entre 150 y 200 °C y más preferentemente entre 160 y 190 °C. Esta vaporización se efectúa ventajosamente en un intercambiador térmico. La fase de vapor se separa de la fase líquida en una cámara. La fase de vapor se envía a la sección de destilación y la fase líquida se envía a un segundo flash.

La fase líquida resultante del primer flash se expande a una presión comprendida entre 0,5 y 2 MPa y preferentemente entre 0,8 y 1,5 MPa. Dicha fase líquida expandida se evapora entonces por calentamiento hasta una temperatura comprendida entre 160 y 220 °C y más preferentemente entre 170 y 210 °C. Esta vaporización se efectúa ventajosamente en un intercambiador térmico. La fase de vapor se separa de la fase líquida en una cámara. La fase de vapor se envía a la sección de destilación y la fase líquida se envía a un tercer flash.

La fase líquida resultante del segundo flash se expande a una presión comprendida entre 0,1 y 0,5 MPa. Dicha fase líquida expandida se vaporiza entonces por calentamiento hasta una temperatura comprendida entre 160 y 220 °C. Esta vaporización se efectúa ventajosamente en un intercambiador térmico, preferentemente en capa fina o en película descendente.

El catalizador neutralizado así como los subproductos pesados (C_{12+}) separados en la unidad de separación (23) se bombean y se envían (38) a un incinerador.

Sección de destilación

Normalmente, las olefinas oligómeras resultantes de la trimerización de etileno poseen un peso molecular mayor que el etileno sin reaccionar. En general, el etileno sin reaccionar presenta una temperatura de ebullición más baja que la de los oligómeros resultantes de la reacción de trimerización que comprende hexeno-1.

Según la invención, cualquier medio de separación conocido por los expertos en la materia que hacen uso de estas diferencias de volatilidad y de peso molecular entre los productos a separar se puede implementar. Ventajosamente según la invención, los medios de separación implementados son columnas de destilación de cualquier tipo.

Según el procedimiento de la invención, la fracción resultante de la unidad de separación (23), a saber: el etileno no convertido, los productos formados y el disolvente, se envía en forma de vapor (24) a la sección de destilación.

La sección de destilación comprende ventajosamente al menos tres columnas de destilación, preferentemente al menos cuatro columnas de destilación. Según una variante preferente de la invención, la sección de destilación comprende cuatro columnas de destilación.

5 Etapa a)

Según la invención, la fracción resultante de la unidad de separación (23), a saber: el etileno no convertido, los productos formados y el disolvente, se somete a una etapa a) de separación. Dicha fracción se envía en forma de vapor (24) a una primera columna de destilación (25) en la que el etileno sin convertir se separa en una fracción del
10 cabezal del resto de los compuestos en la fracción del fondo.

Ventajosamente según la invención, la columna de destilación de la etapa a) de separación se aplica a una presión comprendida entre 0,1 y 1,5 MPa, preferentemente entre 0,5 y 1 MPa, una temperatura del cabezal de la columna comprendida entre 0 y 100 °C, preferentemente entre 40 y 80 °C, y una temperatura del fondo de la columna
15 comprendida entre 100 y 300 °C, preferentemente entre 140 y 220 °C. Preferentemente, el etileno separado en el cabezal de la columna (25) se regresa a la sección de reacción 12.

Ventajosamente según el procedimiento de la invención, el retorno del etileno separado del cabezal de la columna de la columna (25) se realiza (7, 9, 11) al mismo tiempo que al menos el suministro de hidrógeno (4) y etileno reciente (1). La mezcla de etileno separado en el cabezal de la columna de la columna (25), hidrógeno y etileno reciente se realiza ventajosamente en al menos un compresor de reciclado (con referencia 10 u 8 en las figuras 1 y 2). Según la invención, la mezcla se introduce en el reactor (12) utilizando un distribuidor para asegurar una buena dispersión de gotitas de etileno en el medio de reacción (no representado en las figuras). El etileno también se
20 puede introducir en al menos uno de los circuitos de reciclado del procedimiento de la invención.

Preferentemente, para evitar la utilización de frigorías para condensar el cabezal de la columna de la primera columna de la etapa a), al menos una parte del efluente procedente de la fracción del fondo resultante de la etapa b) se regresa al cabezal de dicha primera columna de la etapa a) para lavar el etileno que sale del cabezal de dicha primera columna y conducir la fracción de olefinas C4+ al fondo de dicha primera columna. De hecho, la fracción del fondo resultante de la etapa b) se compone principalmente de disolvente (al menos 95 % en peso de disolvente). Este disolvente permite absorber preferentemente los productos pesados y conducirlos al fondo de la columna.
25 30

Etapa b)

Según la invención, al menos una parte de un efluente procedente de la fracción del fondo resultante de la etapa a) se somete a continuación a una etapa b) de separación en la que se separa en al menos otra columna de destilación (30) al menos una parte de dicho efluente procedente de dicha fracción del fondo resultante de la etapa a) en una fracción del cabezal (31) que comprende hexeno-1 y buteno-1 y una fracción del fondo. Dicha fracción del fondo se compone principalmente de disolvente. Ventajosamente, el contenido de disolvente de esta fracción es superior o igual a 95 % en peso, preferentemente superior a 98 % en peso y preferentemente superior o igual a 99,5 % en peso.
35 40

Ventajosamente según la invención, la columna de destilación de la etapa b) de separación se aplica a una presión comprendida entre 0 y 0,5 MPa, preferentemente entre 0,01 y 0,3 MPa, una temperatura del cabezal de la columna comprendida entre 20 y 150 °C, preferentemente entre 40 y 100 °C, y una temperatura del fondo de la columna comprendida entre 50 y 200 °C, preferentemente entre 80 y 150 °C.
45

Según la invención, se regresa (37) al menos una parte de un efluente procedente de la fracción del fondo resultante de la etapa b) en la sección de reacción y al menos otra parte de dicha fracción del fondo resultante de la etapa b) se utiliza en un circuito de recirculación (19) entre la sección de reacción y dicha otra columna de dicha etapa b) para enfriar la sección de reacción y recalentar la columna de dicha etapa b). Ventajosamente según la invención, dicha otra parte de dicha fracción del fondo resultante de la etapa b) se recoge ya sea en el fondo de la columna (30), por medio de una retirada lateral preferentemente situada cerca del fondo de la columna y más preferentemente a través de una retirada lateral situada en la parte inferior de dicha columna.
50 55

De hecho, la reacción de trimerización de etileno es exotérmica. El calor generado por la reacción debe extraerse para evitar un aumento incontrolado de la temperatura del medio de reacción. Según el nivel de temperatura alcanzado, las consecuencias son una pérdida de selectividad por degradación térmica del catalizador y los productos de reacción. Según la invención, el calor de reacción generado en el reactor (12) se extrae utilizando por lo menos un circuito de recirculación a través de al menos una parte del efluente procedente de la fracción del fondo resultante de la etapa b). El calor generado en el reactor se extrae a través de un circuito de reciclado (18, 18b) del reactor. El circuito de reciclado del reactor (18, 18b) realizado por medio de intercambiadores, preferentemente de tipo caldera (17) transfiere el calor generado en el reactor (12) al efluente procedente de la fracción del fondo resultante de la etapa b) provocando la vaporización de dicho efluente procedente de dicha fracción del fondo.
60 65

Según la invención, la parte del efluente procedente de dicha fracción del fondo de la etapa b) vaporizada a la salida del intercambiador (17) se regresa (20) a la columna de destilación de la etapa b) (30) que cierra el circuito de recirculación. El retorno de la fracción (20) a la columna de destilación de la etapa b) actúa como un evaporador lateral y permite aligerar la carga del evaporador principal de la columna de destilación de la etapa b) y en consecuencia ahorrar una gran cantidad de vapor.

El control de la presión de vaporización de la fracción del fondo resultante de la etapa b) en el intercambiador del circuito de recirculación y del circuito de reciclado del reactor permite ajustar la diferencia de la temperatura media entre las corrientes caliente y fría y por lo tanto la capacidad de intercambio de los intercambiadores. Ventajosamente se utiliza un intercambiador de tipo caldera.

Otra ventaja del circuito de recirculación es permitir el control de la exotermicidad de la reacción de trimerización en el reactor (12), pero también garantizar que dicho reactor esté totalmente agitado. El circuito de recirculación, permite asegurar a la vez:

- la evacuación del calor generado por la reacción que, en la técnica anterior se realiza por ejemplo por la vaporización del agua en un intercambiador de tipo caldera. Este vapor de agua generado posee una presión demasiado baja para ser utilizado con eficacia en el procedimiento. El vapor de agua así producido debe condensarse de este modo en un intercambiador adicional (por ejemplo, un intercambiador de aire) para reciclarse al intercambiador de tipo caldera. El enfriamiento de este vapor representa un importante consumo de energía y la instalación asociada (intercambiador, cámara, bomba) representa un coste de inversión adicional.
- la mayor parte de la ebullición del fondo de la columna (30) de la etapa b) que, en la técnica anterior se realiza por ejemplo gracias un intercambiador utilizando por ejemplo vapor de agua como fluido caliente. La producción de este vapor representa un importante consumo de energía y la instalación asociada con su producción (caldera, bomba, tratamiento de aguas) representa también un costo de inversión importante.

Según la invención, las cantidades de calor para intercambiar para el enfriamiento del medio de reacción y la vaporización de una fracción del fondo de la columna de la etapa b) en su ebullición son sustancialmente similares, lo que presenta la ventaja de una integración térmica eficaz.

El procedimiento de la invención presenta la ventaja de una ganancia, por una parte, energética ya que consume menos vapor, por otra parte, una ganancia económica por una disminución de los costos de instalación.

Para evitar la acumulación de hidrocarburos C8+ en la unidad, es preferible extraerlos con ayuda de una columna de destilación adicional, que puede incorporarse en el esquema del procedimiento en al menos dos lugares diferentes.

En una variante preferente del procedimiento según la invención como se ilustra en la figura 1, al menos una parte de un efluente procedente de la fracción del fondo resultante de la etapa a) se envía a al menos una columna de destilación (27) para eliminar una fracción del fondo (29) que comprende esencialmente olefinas C8+ antes de enviar la fracción del cabezal (28) resultante de dicha columna de destilación a la columna de destilación de la etapa b) (columna 30). Ventajosamente según la invención, dicha columna de destilación se aplica a una presión comprendida entre 0 y 1 MPa, preferentemente entre 0,1 y 0,5 MPa, una temperatura del cabezal de la columna comprendida entre 60 y 160 °C, preferentemente entre 90 y 130 °C, y una temperatura del fondo de la columna comprendida entre 100 y 300 °C, preferentemente entre 170 y 240 °C. Según esta variante, el catalizador reciente (16) y al menos una parte del efluente procedente de la fracción del fondo resultante de la etapa b) (37) se mezclan en el circuito de reciclado del reactor (18b) con el líquido bombeado del reactor (12). La corriente 16 y la corriente 37 se introducen en el lado "tubo" del intercambiador. Según la invención, al menos otra parte de dicha fracción del fondo resultante de la etapa b) que corresponde a la misma en el circuito de recirculación se introduce en el lado "calandra" del intercambiador.

En otra variante de realización del procedimiento según la invención como se ilustra en la figura 2, al menos una parte de un efluente procedente de la fracción del fondo resultante de la etapa b) (columna 30) se envía a al menos una columna de destilación (columna 40) para eliminar una fracción del fondo que comprende esencialmente olefinas C8+ antes de enviar la fracción del cabezal (41) resultante de dicha columna de destilación en la sección de reacción. Según esta variante, el catalizador reciente (16) y la fracción del cabezal (41) son ventajosamente mezclados en el circuito de reciclado del reactor (18b) con el líquido bombeado del reactor (12) e introducidos en el lado "tubo" del intercambiador (17). Ventajosamente según la invención, dicha columna de destilación se aplica a una presión comprendida entre 0,05 y 1 MPa, preferentemente entre 0,1 y 0,5 MPa, una temperatura del cabezal de la columna comprendida entre 70 y 150 °C, preferentemente entre 90 y 130 °C, y una temperatura del fondo de la columna comprendida entre 100 y 300 °C, preferentemente entre 150 y 220 °C. Dicha fracción del cabezal resultante de dicha columna de destilación se compone principalmente de disolvente. Ventajosamente, el contenido de disolvente de dicha fracción del cabezal es superior o igual a 95 % en peso, preferentemente superior a 98 % en peso y preferentemente superior o igual a 99,5 % en peso.

Etapa c)

Conforme a la invención, al menos una parte de la fracción del cabezal (31) resultante de la etapa b) se somete a una etapa c) en la que se separa en una columna de destilación final (32) dicha fracción que comprende esencialmente hexeno-1 y buteno-1 resultante de la etapa b) en una fracción del cabezal que comprende principalmente buteno-1 (33) y en una fracción del fondo que comprende principalmente hexeno-1 (34). Ventajosamente según la invención, dicha columna de destilación de la etapa de separación c) se aplica a una presión comprendida entre 0,5 y 1,5 MPa, preferentemente entre 0,7 y 1,2 MPa, una temperatura del cabezal de la columna comprendida entre 30 y 130 °C, preferentemente entre 50 y 90 °C, y una temperatura del fondo de la columna comprendida entre 100 y 300 °C, preferentemente entre 130 y 200 °C.

Descripción detallada de las figuras

Para una mejor comprensión, varios modos de realización del procedimiento de la invención se ilustran por las Figuras 1 y 2. Estos modos de realización se dan a modo de ejemplos y no presentan ningún carácter limitativo. Estas ilustraciones del procedimiento de la invención no contienen los detalles de todos los componentes necesarios para su aplicación. Sólo los elementos necesarios para la comprensión de la invención están representados, el experto en la materia es capaz de completar estas representaciones para realizar y aplicar la invención.

La Figura 1 ilustra, de forma no limitativa, un modo de realización, en el que al menos una parte de la fracción del fondo resultante de la etapa a) se envía a una columna de destilación para eliminar una fracción C8+ antes de enviarse a la columna de la destilación de la etapa b).

El suministro de la carga de etileno reciente se realiza por un conducto 1 a un reactor 12 de trimerización de etileno. Según la figura 1, hidrógeno 4 y/o etileno reciente 1 es (son) mezclado(s) con etileno 7 en interetapas 9 de los compresores de reciclado (8, 10) o de aspiración 7 de la primera etapa del compresor 8. El catalizador y el activador preparados y almacenados en la cámara 15 se inyectan en el reactor 12 por el conducto 16, más exactamente en el circuito de reciclado del reactor (18b, 18).

El producto de la reacción de trimerización de etileno se evacúa por el fondo del reactor 12 por un conducto 21, para enviarse a una unidad de separación 23. El fondo del reactor 12, en particular el catalizador activado, se neutraliza por la inyección de un inhibidor 22 en el conducto 21. La mezcla se realiza generalmente utilizando un mezclador dinámico en línea. En la unidad de separación 23, se evacúa en la fracción del fondo 38 el catalizador neutralizado así como los subproductos pesados (C12+). La fracción que consta de etileno sin convertir, otros productos formados y el disolvente, se envía en forma de vapor por el conducto 24 a la primera columna de destilación 25 de la etapa a). Esta etapa de separación referenciada 23 está constituida generalmente por uno o más flashes (cámaras-separadores con equilibrio líquido-vapor) sucesivos con etapas de calentamiento intermedias por medio de intercambiadores térmicos.

En general y con independencia de la figura 1, la fracción de vapor resultante de la unidad de separación 23 (conducto 24) se separa en la primera columna de destilación 25 en una fracción del cabezal 7 que comprende esencialmente etileno sin convertir y una fracción del fondo que comprende olefinas C4+. En general y con independencia de la figura 1, la fracción del fondo resultante de la columna de destilación 25 se envía entonces por el conducto 26 directamente a una columna de destilación 30 en la que se separa, por una parte, una fracción del cabezal 31 que comprende esencialmente hexeno-1 y buteno y, por otra parte, una fracción del fondo 35 que comprende el resto de los productos y el disolvente.

En la variante según la invención representada en la figura 1, el efluente procedente de la fracción del fondo resultante de la columna de destilación 25 se envía primero a otra columna de destilación 27 intermedia en la que se separa una fracción del cabezal 28 (que se envía a la columna de destilación 30) y una fracción del fondo que comprende los productos C8+ que se evacúan por un conducto 29. Esta columna intermedia no es esencial para la invención, pero es una variante de realización del procedimiento de la invención ventajosa en ciertos casos de aplicación.

Al menos se regresa una parte del efluente procedente de la fracción del fondo resultante de la columna 30 por un conducto 36 en el cabezal de la primera columna de destilación 25. Al menos una parte del efluente procedente de la fracción del fondo resultante de la columna 30 se regresa por el conducto 37 en el reactor, más precisamente en el circuito de reciclado del reactor (18b, 18). Al menos otra parte del efluente procedente de la fracción resultante del fondo resultante de la columna 30 se utiliza en un circuito de recirculación (conductos 19, 20) para enfriar la sección de reacción a través del intercambiador 17. La parte vaporizada de la fracción de recirculación (que sale del intercambiador 17) se regresa a la columna 30 para ebullicirla. La fracción del cabezal 31 resultante de la columna de destilación 30 se envía a una columna de destilación final 32 en la que se separa una fracción del cabezal 33 que comprende esencialmente buteno-1 y una fracción del fondo que comprende esencialmente el producto final deseado, concretamente hexeno-1, evacuado por el conducto 34.

La figura 2 representa otra variante de realización del procedimiento de la invención en la que no hay ninguna columna de destilación intermedia (referenciada 27 en la figura 1). En la columna 30, se separa, por una parte, una fracción del cabezal 31 que comprende esencialmente hexeno-1 y buteno y, por otra parte, una fracción del fondo 35 que comprende el resto de los productos y el disolvente. Al menos una parte del efluente procedente de la fracción del fondo resultante de la columna 30 se utiliza en un circuito de recirculación (conductos 19, 20) para enfriar la sección de reacción 12 a través del intercambiador 17. La parte vaporizada de la fracción de recirculación (que sale del intercambiador 17) se regresa a la columna 30 para ebullicirla.

Al menos otra parte del efluente procedente de la fracción del fondo resultante de la columna de destilación 30 se regresa por el conducto 36 en la primera columna de destilación 25. La fracción del cabezal 31 resultante de la columna de destilación 30 se envía a una columna de destilación final 32 en la que se separa una fracción del cabezal 33 que comprende esencialmente buteno-1 y una fracción del fondo que comprende esencialmente el producto final deseado, es decir, hexeno-1, evacuado por el conducto 34.

Una tercera columna de destilación 40 recibe por el conducto 39 otra parte del efluente procedente de la fracción del fondo resultante de la columna de destilación 30 (35). La fracción del cabezal resultante de la columna 40 (compuesta principalmente del disolvente) se regresa por un conducto 41 en el reactor 12, específicamente en el circuito de reciclado del reactor (18b, 18). La fracción del fondo resultante de la columna 40 que comprende las olefinas C8+ se evacúa por el conducto 42.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención sin limitar su alcance.

Ejemplos

Ejemplo 1 (según la invención):

El esquema del procedimiento aplicado es el de la figura 1.

La carga 1 utilizada se compone de etileno de calidad polímero (polímero de grado según la terminología anglosajona, aproximadamente 99,9 % de etileno). El sistema catalítico utilizado en el reactor de oligomerización 12 comprende los siguientes elementos: tris (etil-2-hexanoato) de cromo, bis (2,6-difenil-fenoxi) magnesio y trietil aluminio en las siguientes proporciones molares: 1/1/3. El inhibidor utilizado es etil-2 hexanol. Estos elementos constitutivos del catalizador se ponen en contacto con el ciclohexano seco y desaireado (disolvente). El reactor se lleva a cabo a 135 °C y al punto de burbujeo. La temperatura del reactor se mantiene constante. El calor de reacción se elimina gracias al circuito de reciclado (18,18b) y al intercambiador 17 que permite intercambiar el calor con el circuito de recirculación (19, 20).

La columna 25 se lleva a cabo, según las reglas conocidas por los expertos en la materia, a fin de separar etileno residual del disolvente y los productos de reacción.

La columna 27 permite separar en el fondo de la columna un corte que contiene olefinas C8+ y en el cabezal de la columna el disolvente, hexeno-1 y buteno-1. Se lleva a cabo a una presión de 0,23 MPa en el cabezal de la columna, una temperatura del cabezal de la columna de 108 °C y una temperatura del fondo de la columna de 190 °C.

La columna 30 permite separar buteno-1 y hexeno-1 del disolvente. Se lleva a cabo con una temperatura del cabezal de la columna de 75 °C y una temperatura del fondo de la columna de 110 °C. La presión en el cabezal de la columna es de 0,15 MPa.

La columna 32 permite separar en el fondo de la columna hexeno-1 producido y en el cabezal de la columna un corte rico en buteno-1. Se lleva a cabo a una presión de 1,06 MPa en el cabezal de la columna, una temperatura del cabezal de la columna de 73 °C y una temperatura del fondo de la columna de 165 °C.

Tras la separación en las columnas 25, 27, 30, 32 se produce 0,86 toneladas de hexeno-1 (34), 0,015 toneladas de un corte rico en buteno-1 (33) y 0,066 toneladas de un corte de C8+ (29) por tonelada de etileno introducido por el conducto 1.

Se requieren 1,12 toneladas de vapor a baja presión (0,4 MPa) por tonelada de carga para efectuar la ebullición de la columna 30.

Ejemplo 2 (comparativo):

Como en el ejemplo 1, el disolvente utilizado es ciclohexano.

El procedimiento aplicado se distingue del aplicado en el ejemplo 1 por el hecho de que el intercambiador 17 no se suministra con el disolvente separado en la columna de destilación 30, sino con agua. No hay retorno de disolvente tras el intercambio a la columna 30.

El intercambiador 17 se suministra con el agua que se vaporiza. El vapor con presión muy baja (0,17 MPa) producido así no puede valorarse en otra parte del procedimiento. Este vapor se condensa, se bombea y se recicla al intercambiador 17.

5 Las columnas 25, 27, 30 y 32 se llevan a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo 1.

Tras la separación en las columnas 25, 27, 30, 32, se produce 0,86 toneladas de hexeno-1 (34), 0,015 toneladas de un corte rico en buteno-1 (33) y 0,066 toneladas de un corte de C8+ (29) por tonelada de carga (etileno).

10 Se requieren 1,75 toneladas de vapor a baja presión (0,4 MPa) por tonelada de carga para efectuar la ebullición de la columna 30. En comparación con el procedimiento según la invención del ejemplo 1, parece que se requieren 0,63 toneladas adicionales de vapor a baja presión (0,4 MPa) por tonelada de carga.

Ejemplo 3 (según la invención):

15 El procedimiento utilizado difiere del ejemplo 1 en que el disolvente utilizado es 2,2-dimetil-pentano.

La columna 25 se lleva a cabo, según las reglas conocidas por los expertos en la materia, a fin de separar el etileno residual del disolvente y los productos de reacción.

20 La columna 27 se lleva a cabo a una presión de 0,23 MPa en el cabezal de la columna, una temperatura del cabezal de la columna de 107 °C y una temperatura del fondo de la columna de 191 °C.

25 La columna 30 se lleva a cabo con una temperatura del cabezal de la columna de 76 °C y una temperatura del fondo de la columna de 108 °C. La presión en el cabezal de la columna es de 0,15 MPa.

La columna 32 se lleva a cabo a una presión de 1,06 MPa en el cabezal de la columna, una temperatura del cabezal de la columna de 73 °C y una temperatura del fondo de la columna de 165 °C.

30 Tras la separación en las columnas 25, 27, 30, 32, se produce 0,86 toneladas de hexeno-1 (34), 0,015 toneladas de un corte rico en buteno-1 (33) y 0,066 toneladas de un corte de C8+ (29) por tonelada de etileno introducido por el conducto.

35 Se requieren 1,04 toneladas de vapor a baja presión (0,4 MPa) por tonelada de carga para efectuar la ebullición de la columna 30.

Ejemplo 4 (comparativo)

Como en el ejemplo 3, el disolvente utilizado es 2,2-dimetil-pentano.

40 El procedimiento aplicado se distingue del mismo aplicado en el ejemplo 3 por el hecho de que el intercambiador 17 no se suministra con el disolvente separado en la columna de destilación 30, sino con agua. No hay retorno del disolvente tras el intercambio a la columna 30.

45 El intercambiador 17 se suministra con el agua que se vaporiza. El vapor a presión muy baja (0,17 MPa) producido así no puede valorarse en otra parte del procedimiento. Este vapor se condensa, se bombea y se recicla al intercambiador 17.

Las columnas 25, 27, 30 y 32 se llevan a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo 3.

50 Tras la separación en las columnas 25, 27, 30, 32, se produce 0,86 toneladas de hexeno-1 (34), 0,015 toneladas de un corte rico en buteno-1 (33) y 0,066 toneladas de un corte de C8+ (29) por tonelada de carga (etileno).

55 Se requieren 1,67 toneladas de vapor a baja presión (0,4 MPa) por tonelada de carga para efectuar la ebullición de la columna 30. En comparación con el procedimiento según la invención del ejemplo 3, parece que se requieren 0,63 toneladas adicionales de vapor a baja presión (0,4 MPa) por tonelada de carga.

Ejemplo 5 (según la invención):

El esquema del procedimiento aplicado es el de la figura 1.

60 La carga 1 utilizada se compone de etileno de calidad polímero (polímero grado según la terminología anglosajona, aproximadamente 99,9 % de etileno). El sistema catalítico utilizado en el reactor de oligomerización 12 comprende los siguientes elementos: tris(etil-2-hexanoato) de cromo, bis(tertiobutil-2-fenil-6-fenoxi)magnesio y trietil aluminio en las siguientes proporciones molares: 1/1/3. El inhibidor utilizado es etil-2 hexanol. Estos elementos constitutivos del catalizador se introducen en el ciclohexano seco y desaireado (disolvente). El reactor se lleva a cabo a 135 °C y al punto de burbujeo. La temperatura del reactor se mantiene constante. El calor de la reacción se elimina gracias al

circuito de reciclado (18,18b) y al intercambiador 17 que permite intercambiar calor con el circuito de recirculación (19, 20).

5 La columna 25 se lleva a cabo, según las reglas conocidas por los expertos en la materia, a fin de separar el etileno residual del disolvente y los productos de reacción.

10 La columna 27 permite separar en el fondo de la columna un corte que contiene olefinas C8+ y en el cabezal de la columna el disolvente, hexeno-1 y buteno-1. Se lleva a cabo a una presión de 0,23 MPa en el cabezal de la columna, una temperatura del cabezal de la columna de 108 °C y una temperatura del fondo de la columna de 190 °C.

15 La columna 30 permite separar buteno-1 y hexeno-1 del disolvente. Se lleva a cabo con una temperatura del cabezal de la columna de 75 °C y una temperatura del fondo de la columna de 110 °C. La presión del cabezal de la columna es de 0,15 MPa.

La columna 32 permite separar en el fondo de la columna hexeno-1 producido y en el cabezal de la columna un corte rico en buteno-1. Se lleva a cabo a una presión de 1,06 MPa en el cabezal de la columna, una temperatura del cabezal de la columna de 73 °C y una temperatura del fondo de la columna de 165 °C.

20 Tras la separación en las columnas 25, 27, 30, 32, se produce 0,87 toneladas de hexeno-1 (34), 0,007 toneladas de un corte rico en buteno-1 (33) y 0,064 toneladas de un corte de C8+ (29) por tonelada de carga (etileno).

25 Se requieren 1,13 toneladas de vapor a baja presión (0,4 MPa) por tonelada de carga para efectuar la ebullición de la columna 30.

Ejemplo 6 (comparativo):

Como en el ejemplo 5, el disolvente utilizado es ciclohexano.

30 El procedimiento aplicado se distingue del mismo aplicado en el ejemplo 5 por el hecho de que el intercambiador 17 no se suministra con el disolvente separado a la columna de destilación 30, sino con agua. No hay retorno del disolvente tras el intercambio a la columna 30.

35 El intercambiador 17 se suministra con el agua que se vaporiza. El vapor a presión muy baja (0,17 MPa) producido así no puede valorarse en otra parte del procedimiento. Este vapor se condensa, se bombea y se recicla al intercambiador 17.

Las columnas 25, 27, 30 y 32 se llevan a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo 5.

40 Tras la separación en las columnas 25, 27, 30, 32, se produce 0,87 toneladas de hexeno-1 (34), 0,007 toneladas de un corte rico en buteno-1 (33) y 0,064 toneladas de un corte de C8+ (29) por tonelada de carga (etileno).

45 Se requieren 1,76 toneladas de vapor a baja presión (0,4 MPa) por tonelada de carga para efectuar la ebullición de la columna 30. En comparación con el procedimiento según la invención del ejemplo 5, parece que se requieren 0,63 toneladas adicionales de vapor a baja presión (0,4 MPa) por tonelada de carga.

Ejemplo 7 (según la invención):

El procedimiento utilizado difiere del mismo del ejemplo 5 en que el disolvente utilizado es tolueno.

50 El reactor se lleva a cabo a 165 °C y al punto de burbujeo. La temperatura del reactor se mantiene constante.

La columna 25 se lleva a cabo, según las reglas conocidas por los expertos en la materia, a fin de separar el etileno residual del disolvente y los productos de reacción.

55 La columna 27 se lleva a cabo a una presión de 0,23 MPa en el cabezal de la columna, una temperatura del cabezal de la columna de 136 °C y una temperatura del fondo de la columna de 205 °C.

60 La columna 30 se lleva a cabo con una temperatura del cabezal de la columna de 76 °C y una temperatura del fondo de la columna de 140 °C. La presión del cabezal de la columna es de 0,15 MPa.

La columna 32 se lleva a cabo a una presión de 1,06 MPa en el cabezal de la columna, una temperatura del cabezal de la columna de 73 °C y una temperatura del fondo de la columna de 165 °C.

65 Tras la separación en las columnas 25, 27, 30, 32, se produce 0,87 toneladas de hexeno-1 (34), 0,007 toneladas de un corte rico en buteno-1 (33) y 0,064 toneladas de un corte de C8+ (29) por tonelada de carga (etileno).

No se necesita ninguna adición de vapor a baja presión para llevar a cabo la ebullición de la columna 30.

Ejemplo 8 (comparativo)

- 5 Como en el ejemplo 7, el disolvente utilizado es tolueno.
El procedimiento aplicado se distingue del aplicado en el ejemplo 7 por el hecho de que intercambiador 17 no se suministra con el disolvente separado en la columna de destilación 30, sino con agua. No hay retorno del disolvente tras el intercambio a la columna 30.
- 10 El intercambiador 17 se suministra con el agua que se vaporiza. El vapor a presión muy baja (0,17 MPa) producido así no puede valorarse en otra parte del procedimiento. Este vapor se condensa, se bombea y se recicla al intercambiador 17.
- 15 El reactor se lleva a cabo a 165 °C y al punto de burbujeo. La temperatura del reactor se mantiene constante.
La columna 25 se lleva a cabo, según las reglas conocidas por los expertos en la materia, a fin de separar el etileno residual del disolvente y los productos de reacción.
- 20 La columna 27 se lleva a cabo a una presión de 0,23 MPa en el cabezal de la columna, una temperatura del cabezal de la columna de 136 °C y una temperatura del fondo de la columna de 205 °C.
La columna 30 se lleva a cabo con una temperatura del cabeza de la columna de 76 °C y una temperatura del fondo de la columna de 140 °C. La presión del cabezal de la columna es de 0,15 MPa.
- 25 La columna 32 se lleva a cabo a una presión de 1,06 MPa en el cabezal de la columna, una temperatura del cabezal de la columna de 73 °C y una temperatura del fondo de la columna de 165 °C.
- 30 Tras la separación en las columnas 25, 27, 30, 32, se produce 0,87 toneladas de hexeno-1 (34), 0,007 toneladas de un corte rico en buteno-1 (33) y 0,064 toneladas de un corte de C8+ (29) por tonelada de carga (etileno).
Se requieren 0,61 toneladas de vapor a baja presión (0,4 MPa) por tonelada de carga para efectuar la ebullición de la columna 30. En comparación con el procedimiento según la invención del ejemplo 7, parece que se requieren 0,61 toneladas adicionales de vapor a baja presión (0,4 MPa) por tonelada de carga.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de separación de hexeno-1 a partir de una mezcla resultante de una sección de reacción de trimerización de etileno, comprendiendo dicha mezcla etileno, disolvente, catalizador de trimerización de etileno y productos formados, que incluyen hexeno-1, el procedimiento comprende al menos las siguientes etapas:
- a) separar en una primera columna de destilación, la mezcla resultante de la reacción de trimerización de etileno, en una fracción del cabezal que comprende etileno y una fracción del fondo,
 - b) separar, en al menos otra columna de destilación, al menos una parte de un efluente procedente de la fracción del fondo resultante de la etapa a) en una fracción del cabezal que comprende hexeno-1 y buteno-1 y una fracción del fondo,
 - c) separar, en una columna de destilación final, al menos una parte de la fracción que comprende hexeno-1 y buteno-1 resultante de la etapa b) en una fracción del cabezal que comprende principalmente buteno-1 y en una fracción del fondo que comprende principalmente hexeno-1, y en dicho procedimiento:
 - al menos una parte de un efluente procedente de la fracción del fondo resultante de la etapa b) se regresa a la sección de reacción y al menos otra parte de dicha fracción del fondo resultante de la etapa b) se utiliza en al menos un circuito de recirculación que conecta la sección de reacción y la columna de dicha etapa b), dicho circuito de recirculación permite enfriar la sección de reacción y recalentar dicha columna de la etapa b).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que al menos una parte de un efluente procedente de la fracción del fondo resultante de la etapa b) se envía a al menos una columna de destilación para eliminar una fracción del fondo que comprende esencialmente olefinas C8+ antes de regresar al menos una parte de la fracción del cabezal resultante de dicha columna de destilación a la sección de reacción.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que al menos una parte de un efluente procedente de la fracción del fondo resultante de la etapa a) se envía a al menos una columna de destilación para eliminar una fracción del fondo que comprende esencialmente olefinas C8+ antes de enviar al menos una parte de la fracción del cabezal resultante de dicha columna de destilación a la columna de destilación de la etapa b).
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que se regresa al menos una parte de un efluente procedente de la fracción del fondo resultante de la etapa b) al cabezal de la primera columna de la etapa a) para lavar el etileno que sale del cabezal de dicha primera columna y conducir la fracción de olefinas C4⁺ hacia el fondo de dicha primera columna.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el etileno sin reaccionar separado de la primera columna de destilación de la etapa a) se regresa a la sección de reacción.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el etileno reciente se mezcla con el etileno regresado a la sección de reacción.
7. Procedimiento según las reivindicaciones 5 o 6, en el que el hidrógeno se mezcla con el etileno sin reaccionar regresado a la sección de reacción.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la sección de reacción comprende al menos un reactor de trimerización.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que las condiciones operativas del reactor de trimerización son tales que el medio de reacción es el punto de burbujeo.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, de tal manera que se retira de forma permanente vapor (13) en el cabezal del reactor de trimerización.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, de tal manera que al menos una parte del vapor retirado en el cabezal del reactor (13) se envía (14) a la columna de destilación de la etapa a).
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la reacción de trimerización de etileno se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 0 y 300 °C y una presión comprendida entre 0,1 y 35 MPa.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, que comprende una etapa en la que se neutraliza el catalizador contenido en la mezcla resultante de la sección de reacción de trimerización de etileno por la inyección de un inhibidor.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que al menos una parte de la fracción del fondo (21) neutralizada se envía a una unidad de separación (23) en la que, por una parte, se separan el catalizador neutralizado así como los subproductos pesados (C12+) de la reacción y, por otra parte, el etileno no convertido, los otros productos formados y el disolvente.

5

15. Procedimiento según la reivindicación 14, de tal manera que la separación se realiza por una serie de flashes escalonados.

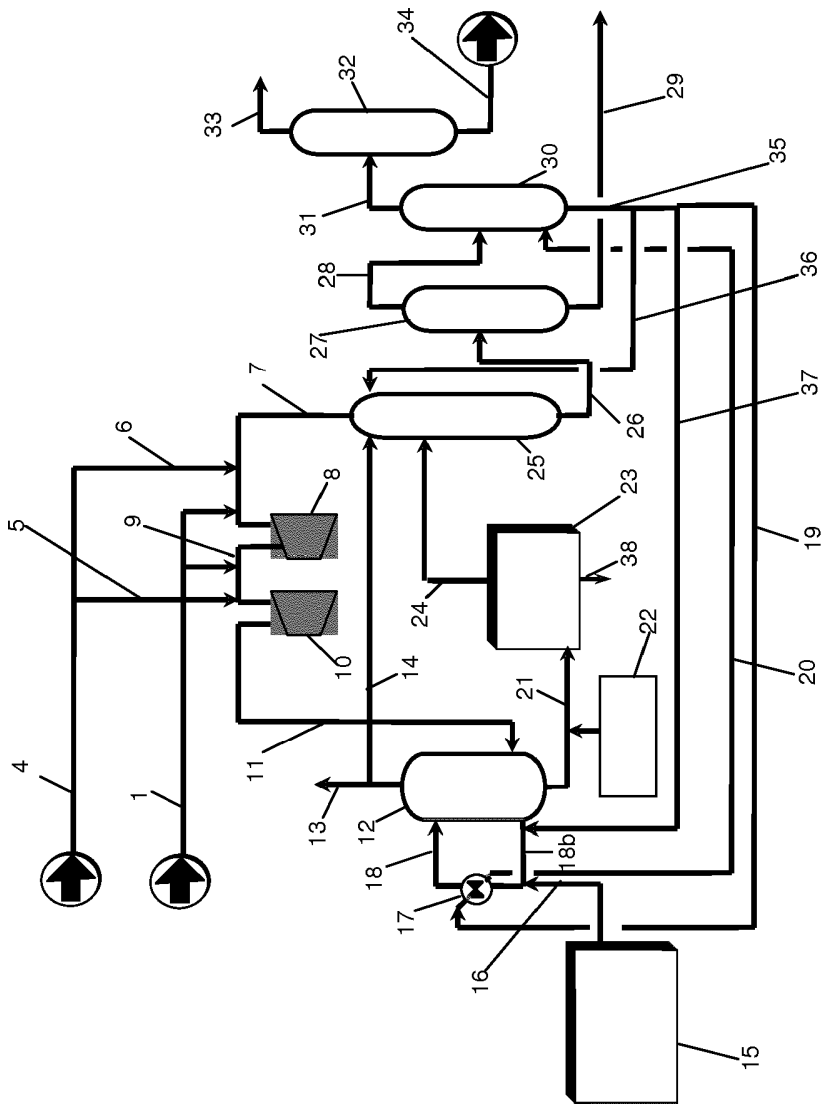


Figura 1

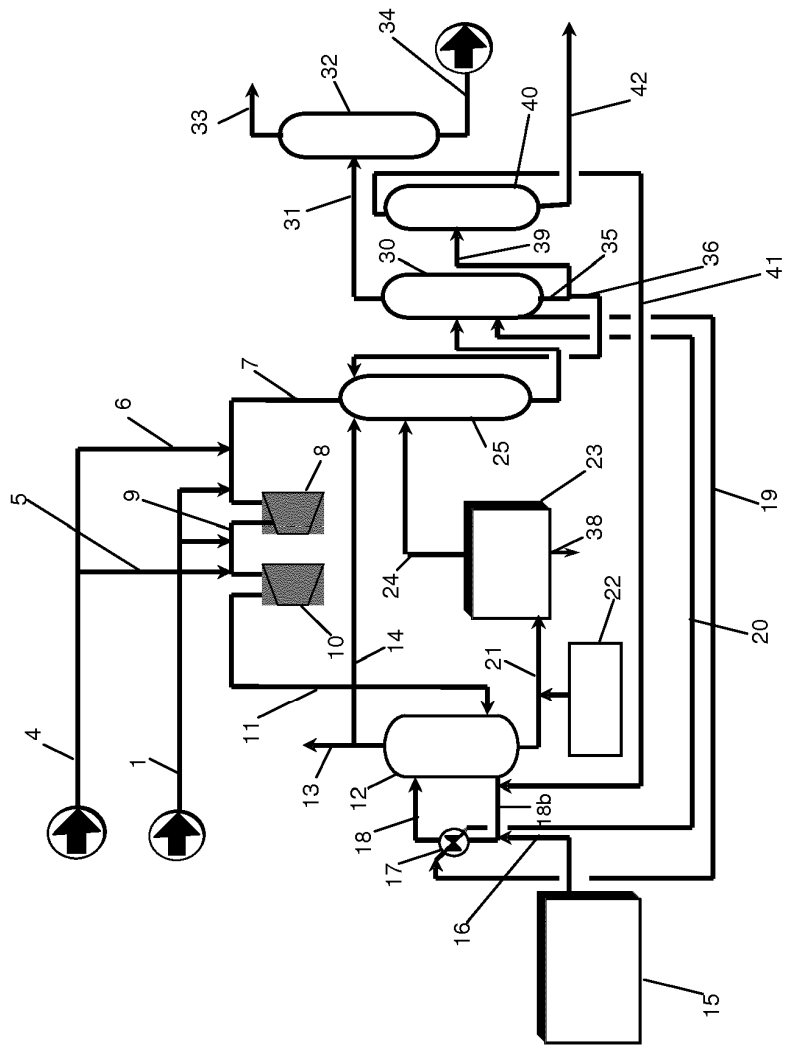


Figura 2