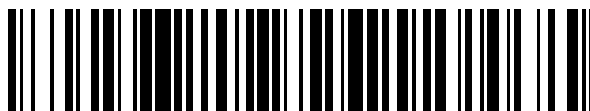


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 166**

51 Int. Cl.:

B01D 3/06 (2006.01)

C08F 6/00 (2006.01)

B01D 1/16 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2015** **E 15161260 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017** **EP 3072567**

54 Título: **Procedimiento para separar hidrocarburos de un polímero**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

AL-HAJ ALI, MOHAMMAD;
KANELLOPOULOS, VASILEIOS;
KRALLIS, APOSTOLOS;
SLEIJSTER, HENRY y
ZITTING, SAMULI

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 657 166 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 para separar hidrocarburos de un polímero

5 **Sector de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para separar hidrocarburos de una solución polimérica. Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para eliminar hidrocarburos volátiles de una solución que comprende un polímero de olefina. Especialmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para eliminar hidrocarburos de una solución que comprende un copolímero de olefina, procedimiento que es más eficaz que los procedimientos de la técnica anterior.

Problema a resolver

15 El documento WO-A-99/32525 da a conocer un procedimiento en el que una solución de poliolefina se introduce en un recipiente de evaporación instantánea sin precalentamiento. La solución se puede introducir en el recipiente de evaporación instantánea mediante la utilización de toberas de pulverización.

20 El documento WO-A-2008082511 da a conocer un procedimiento de mezcla en línea. El procedimiento comprende un tren de reactores que comprende una unidad de separación, en la que los hidrocarburos se separan del polímero. El documento no da a conocer cómo funciona la unidad de separación.

25 El documento WO-A-2009126277 da a conocer un procedimiento en el que el polímero y el disolvente se separan en un separador de temperatura de solución inferior a la crítica. El documento no da a conocer la separación del polímero del disolvente estableciendo una película descendente.

En vista de la técnica anterior, existe todavía un problema para un procedimiento más eficiente para eliminar hidrocarburos de soluciones poliméricas.

30 **Características de la invención**

La presente invención da a conocer un procedimiento para separar hidrocarburos de una solución que comprende un polímero, comprendiendo el procedimiento las etapas de: (A) extraer una corriente de solución que comprende el polímero de un recipiente; (B) hacer pasar la corriente de solución al interior de un recipiente de evaporación instantánea; (C) pulverizar la corriente de solución en gotitas en el primer recipiente de evaporación instantánea, estableciendo de ese modo una corriente de gotitas dentro del recipiente de evaporación instantánea; caracterizado por que la solución forma una película descendente dentro del recipiente de evaporación instantánea.

Descripción detallada

40 En el texto dentro de la presente solicitud, los porcentajes significan % en peso, a menos que se haya especificado algo más.

Polimerización

45 El polímero se produce normalmente en un procedimiento de polimerización en solución. En el procedimiento de polimerización en solución, el monómero se polimeriza a una temperatura en la que el polímero se disuelve en la mezcla de disolventes que está presente en el procedimiento.

50 El procedimiento incluye uno o más reactores de polimerización. Entre los reactores adecuados se incluyen recipientes sin agitación o agitados, esféricos, cilíndricos y de tipo depósitos y reactores de circuito de recirculación y reactores tubulares. Estos reactores incluyen normalmente puntos de inyección para monómero, comonómero, disolvente, catalizador y otros reactivos y aditivos opcionales y un punto de extracción para la solución polimérica. Además, los reactores pueden incluir medios de calentamiento o enfriamiento.

55 Normalmente, el procedimiento de polimerización en solución es un procedimiento de polimerización en solución a temperatura elevada, que utiliza una temperatura de polimerización superior a 100°C. Preferentemente, la temperatura de polimerización es, como mínimo, 110°C, más preferentemente, como mínimo, 150°C. La temperatura de polimerización puede ser de hasta 250°C. La presión en el procedimiento de polimerización en solución está, preferentemente, en un intervalo de 30 a 200 bar, preferentemente, de 50 a 150 bar y, más preferentemente, de 60 a 150 bar.

60 El monómero puede ser cualquier monómero polimerizable y, preferentemente, es un monómero de olefina. Más preferentemente, el monómero de olefina se selecciona del grupo que comprende etileno, propileno y 1-buteno.

65

Normalmente, se utiliza también un comonomero en la polimerización. Cuando el monómero es un monómero de olefina, tal como se ha descrito anteriormente, entonces el comonomero es diferente del monómero de olefina y se selecciona del grupo que comprende olefinas y diolefinas lineales y cíclicas que tienen de 2 a 12 átomos de carbono y mezclas de las mismas.

Cuando el monómero es un monómero de olefina, la polimerización se realiza normalmente en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas. Dichos catalizadores de polimerización de olefinas comprenden un compuesto de metal de transición, preferentemente un compuesto metálico del grupo 4, tal como un compuesto de titanio, zirconio o hafnio.

El compuesto de metal de transición puede ser un haluro de metal de transición, tal como un trihaluro o un tetrahaluro. Normalmente, el haluro de metal de transición es un haluro de titanio, tal como tricloruro de titanio o tetracloruro de titanio.

El compuesto de metal de transición también puede ser un compuesto de alquilmetal de transición o alcóxido de metal de transición. Estos compuestos se ponen en contacto a menudo con un compuesto de cloración, tal como un cloruro de alquilo.

El compuesto de metal de transición puede combinarse con un haluro metálico del grupo 2, tal como haluro de magnesio, como dicloruro de magnesio, y/o con un haluro metálico del grupo 13, tal como haluro de aluminio o de boro, como tricloruro de aluminio. Estos catalizadores son bien conocidos en la técnica y se denominan catalizadores de Ziegler-Natta. Un catalizador de Ziegler-Natta se utiliza normalmente en combinación con un cocatalizador, tal como un alquilaluminio.

El compuesto de metal de transición también puede ser un compuesto que comprende un ligando orgánico que tiene una estructura de ciclopentadienilo, tal como ciclopentadienilo, fluorenilo o indenilo. Dichos ligandos orgánicos también pueden tener sustituyentes. El metal de transición puede tener uno o dos de estos ligandos orgánicos, que opcionalmente forman un puente, y dos o tres ligandos diferentes, tales como alquilo, arilo o haluro. Dichos catalizadores también son bien conocidos en la técnica y se denominan catalizadores de metalloceno.

En el procedimiento de polimerización en solución, también está presente un disolvente. El disolvente está en estado líquido o supercrítico en las condiciones de polimerización. De forma típica y, preferentemente, el disolvente es un disolvente de hidrocarburo, tal como un disolvente de hidrocarburo líquido. El disolvente de hidrocarburo líquido utilizado es, preferentemente, un hidrocarburo C_{5-12} que puede estar no sustituido o sustituido con un grupo alquilo C_{1-4} tal como pentano, metilpentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, metilciclohexano y nafta hidrogenada. Más preferentemente, se utilizan disolventes de hidrocarburo C_{6-10} no sustituidos.

Se pueden añadir también otros componentes al reactor. Es conocido el alimentar hidrógeno al reactor para controlar el peso molecular del polímero formado durante la polimerización. También es conocido en la técnica el utilizar diferentes compuestos antiincrustantes. Además, se pueden utilizar diferentes tipos de potenciadores de la actividad o retardantes de la actividad para controlar la actividad del catalizador.

El polímero se forma en el procedimiento de polimerización en solución, por ejemplo, debido al contacto del monómero y el comonomero con el catalizador de polimerización. Las condiciones en el reactor son tales que el polímero se disuelve en el disolvente. Normalmente, el contenido del polímero en la solución que comprende el disolvente, el polímero y el monómero y comonomero que no ha reaccionado es del 10 al 50% en peso, preferentemente, del 10 al 40% en peso, más preferentemente, del 10 al 35% en peso, tal como del 10 al 30% en peso.

Corriente de solución

La corriente de solución es la corriente de alimentación al recipiente de evaporación instantánea. La corriente de solución puede ser la corriente de producto del reactor de polimerización, tal como se ha discutido anteriormente. Normalmente, la corriente de solución tiene el contenido de polímero, la temperatura y la presión de la composición tal como se ha dado a conocer en la sección anterior.

La corriente de solución también puede ser una corriente de producto de un recipiente de evaporación instantánea aguas arriba. En este caso, el contenido de polímero en la corriente de solución extraída del recipiente de evaporación instantánea aguas arriba es, normalmente, del 35 al 99% en peso.

La corriente de solución se calienta preferentemente antes de su entrada al recipiente de evaporación instantánea. El calentamiento se puede lograr haciendo pasar la solución a través de uno o más calentadores instantáneos, o a través de una o más tuberías encamisadas, o a través de un intercambiador de calor ubicado aguas arriba del recipiente de evaporación instantánea.

Recipiente de evaporación instantánea

Los hidrocarburos volátiles se eliminan de la solución de polímero en una o más etapas de evaporación instantánea que se llevan a cabo en uno o más recipientes de evaporación instantánea. En la etapa de evaporación instantánea, la presión se reduce y, por lo tanto, los hidrocarburos volátiles se evaporan de la solución. También es posible aumentar la temperatura de la corriente de solución aguas arriba del recipiente de evaporación instantánea para mejorar aún más la evaporación de hidrocarburos.

El recipiente de evaporación instantánea es un recipiente vertical. Preferentemente, tiene una forma generalmente cilíndrica. De este modo, el recipiente de evaporación instantánea tiene una sección que tiene aproximadamente una sección transversal circular. Preferentemente, el recipiente de evaporación instantánea tiene una sección cilíndrica que tiene forma de cilindro circular. Además de la sección cilíndrica, el recipiente de evaporación instantánea puede tener secciones adicionales, tales como una sección inferior, que puede ser cónica, y una sección superior que puede ser hemisférica. Alternativamente, el recipiente de evaporación instantánea también puede tener una forma generalmente cónica.

La temperatura en el recipiente de evaporación instantánea es, normalmente, de 130 a 250°C. La temperatura debe ser lo suficientemente elevada para mantener la viscosidad de la solución a un nivel adecuado, pero inferior a la temperatura en la que se degrada el polímero. La presión en el recipiente de evaporación instantánea es, normalmente, de 20 bar a atmosférica, o incluso inferior a la atmosférica.

La corriente de solución ingresa en el recipiente de evaporación instantánea en la parte superior. La solución se desplaza hacia abajo en el recipiente de evaporación instantánea mientras los gases que se evaporan de la solución se desplazan hacia arriba. Según la presente invención, la solución polimérica forma una película delgada descendente en el recipiente de evaporación instantánea. Esto facilita la eliminación de hidrocarburos de la solución de polímero. Normalmente, los gases se extraen de la parte superior del recipiente de evaporación instantánea mientras que la solución se extrae del fondo.

Según la presente invención, la corriente de solución se pulveriza en el recipiente de evaporación instantánea. La pulverización puede realizarse utilizando una o más toberas adecuadas que dispersan la corriente de solución en gotitas. Estas toberas son bien conocidas en la industria y se incluyen toberas de atomización de aire, toberas de ventilador planas, toberas de cono hueco y toberas de cono completo. Preferentemente, las toberas rompen la corriente en gotitas que tienen un tamaño no mayor de, aproximadamente, 1 mm.

La tobera forma una corriente de gotitas en el recipiente de evaporación instantánea. Según el procedimiento de la presente invención, la corriente de gotitas coagula dentro del recipiente de evaporación instantánea y forma una película descendente que tiene un área superficial relativamente elevada. Esto mejora la transferencia de masa de los componentes volátiles de la solución.

Según una realización, el recipiente de evaporación instantánea tiene una forma vertical generalmente cilíndrica. En este caso, la corriente de gotitas se dirige tangencialmente respecto a la pared del recipiente de evaporación instantánea mediante una posición adecuada de la tobera. De este modo, adecuadamente, la tobera está situada relativamente cerca de la pared, de modo que su salida se dirige tangencialmente a la pared. Cuando la corriente de las gotitas sale de la tobera, se mueve en la dirección de la pared formando una película descendente. Según otra realización, el recipiente de evaporación instantánea tiene una forma vertical generalmente cónica. En dicha realización, es posible dirigir la corriente de gotitas tangencialmente respecto a la pared del recipiente de evaporación instantánea, tal como se ha descrito anteriormente. Sin embargo, también es posible dirigir las gotitas axialmente hacia la pared del recipiente de evaporación instantánea. La tobera o las toberas se disponen en este caso excéntricamente dentro del recipiente de evaporación instantánea. En ambas disposiciones, la solución polimérica forma una película descendente dentro del recipiente de evaporación instantánea.

Según la presente invención, los hidrocarburos se eliminan de la solución polimérica en, como mínimo, una etapa de evaporación instantánea. De este modo, es posible eliminar los hidrocarburos en dos o más etapas de evaporación instantánea en las que cada etapa de evaporación instantánea se lleva a cabo en un recipiente de evaporación instantánea. De este modo, el recipiente primario de evaporación instantánea recibe la corriente de solución y elimina la mayor parte de los hidrocarburos volátiles. La solución se retira del recipiente primario de evaporación instantánea y se hace pasar a un recipiente secundario de evaporación instantánea en el que se elimina una cantidad adicional de hidrocarburos. Tal como los expertos en la materia entienden bien, la presión en cada recipiente de evaporación instantánea aguas abajo es menor que en el recipiente de evaporación instantánea aguas arriba.

Cuando hay múltiples recipientes de evaporación instantánea, uno o todos los recipientes de evaporación instantánea pueden estar dispuestos para funcionar según la presente invención. Sin embargo, una película descendente se forma más ventajosamente cuando la viscosidad de la solución es relativamente baja. Por lo tanto, es preferente que el recipiente de evaporación instantánea aguas arriba funcione según la presente invención.

Quando se utilizan múltiples recipientes de evaporación instantánea para eliminar los hidrocarburos de la solución, el contenido de polímero en la corriente de solución extraída del recipiente de evaporación instantánea aguas arriba es normalmente del 35 al 99% en peso. Los hidrocarburos se eliminan adicionalmente en uno o más recipientes de evaporación instantánea aguas abajo. En otras palabras, la corriente de producto extraída del recipiente de evaporación instantánea aguas arriba contiene del 1 al 65% en peso de hidrocarburos residuales.

Quando se observa desde un ángulo diferente, la corriente de hidrocarburo extraída del recipiente de evaporación instantánea es del 35 al 80% en peso de las corrientes totales de material extraídas del recipiente de evaporación instantánea. Normalmente, la corriente de hidrocarburo comprende monómero sin reaccionar y también disolvente y comonómero sin reaccionar.

Utilizando la evaporación instantánea, según la presente invención, es posible conseguir una eficacia elevada de separación. Por ejemplo, la eficacia de separación para hidrocarburos que contienen 6 átomos de carbono es, como mínimo, del 75% y preferentemente, como mínimo, del 80%. Aún adicionalmente, la eficacia de separación para hidrocarburos que contienen 8 átomos de carbono es, como mínimo, del 60% y preferentemente, como mínimo, del 65%. La eficacia de separación se define como el flujo másico del componente extraído en la corriente de vapor dividido por el caudal másico (teórico) del componente en la corriente de vapor en condiciones de equilibrio.

Es posible tener más de dos etapas de evaporación instantánea y, de este modo, más de dos recipientes de evaporación instantánea aguas abajo del reactor para eliminar los hidrocarburos. Sin embargo, esto aumenta los costes de inversión y operación. Por lo tanto, es preferente realizar la evaporación instantánea en una o dos etapas en uno o dos recipientes de evaporación instantánea y, especialmente, es preferente realizar la evaporación instantánea en dos etapas en dos recipientes de evaporación instantánea.

Se pueden eliminar los hidrocarburos residuales que permanecen al final en el polímero después del recipiente de evaporación instantánea aguas abajo, tal como es conocido en la técnica, mediante disposiciones de venteo adecuadas en el extrusor. En dichos procedimientos, el material gaseoso se elimina del extrusor a través de uno o más orificios de venteo. El venteo se combina de forma adecuada con la extracción utilizando, por ejemplo, agua, nitrógeno o dióxido de carbono como gas de arrastre. El venteo del material gaseoso del extrusor es bien conocido en la industria y se analiza, por ejemplo, en el libro de Chris Rauwendael: "Polymer Extrusion", Carl Hanser Verlag, Múnich 1986, en los párrafos 8.5.2 y 8.5.3.

Se pueden utilizar también otros procedimientos conocidos en la técnica para eliminar los hidrocarburos residuales del polímero. Dichos procedimientos se pueden utilizar en lugar de los procedimientos mencionados anteriormente de evaporación instantánea secundaria y venteo en un extrusor o, alternativamente, se pueden utilizar en combinación con uno o ambos.

Ejemplos

Ejemplo 1

En un reactor de polimerización en solución, se polimerizan etileno y un comonómero en disolvente de hidrocarburo C6. Del reactor se extrae una corriente de solución a una velocidad de 17.000 kg/h, que contiene el 20% en peso del copolímero de etileno disuelto en la misma. La corriente de solución se hace pasar al interior de un recipiente de evaporación instantánea que tiene un cuerpo cilíndrico y una sección inferior cónica, pulverizando la corriente en gotitas y dirigiendo la corriente de gotitas a una directriz que es tangencial a la pared del recipiente de evaporación instantánea. De este modo, se forma una película descendente de la solución polimérica dentro del recipiente de evaporación instantánea. Se recupera una corriente de gas de 12.000 kg/h del recipiente de evaporación instantánea, que contiene un 10% de hidrocarburos C8 y un 86% de hidrocarburos C6. Desde la parte inferior, se extrae una corriente de solución a una velocidad de 5.000 kg/h, que contiene un 63% en peso de polímero.

La tabla 1 muestra los datos de procedimiento y la eficacia de separación de la eliminación de hidrocarburos.

Ejemplo comparativo 1

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, excepto porque la solución no se pulverizó en el recipiente de evaporación instantánea, sino que se introdujo como una corriente no dispersa.

Ejemplo Comparativo 2

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, excepto porque la solución se pulverizó hacia abajo y, por lo tanto, no en una dirección tangencial. Por lo tanto, no se formó película descendente.

Ejemplo 2

El procedimiento del ejemplo 1 se repitió con las condiciones que se muestran en la tabla 1.

5 Ejemplo comparativo 3

El procedimiento del ejemplo comparativo 1 se repitió con las condiciones que se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 4

10

El procedimiento del ejemplo comparativo 2 se repitió con las condiciones que se muestran en la tabla 1.

Tabla 1: Datos operativos de los ejemplos.

Ejemplo	E1	EC1	EC2	E2	EC3	EC4
Corriente de solución a la evaporación instantánea, kg/h	17.000	17.000	17.000	18.000	18.000	18.000
Contenido de polímero en la entrada de la evaporación instantánea, % en peso	20	20	20	23	23	23
Contenido de polímero en la salida de la evaporación instantánea, % en peso	63	50	55	59	48	52
Etileno gaseoso desde la evaporación instantánea, kg/h en la parte inferior	0,9	1,8	1,2	2,7	4,4	3,7
Hidrocarburo gaseoso C6 desde la parte inferior de la evaporación instantánea, kg/h	1.500	2.500	2.100	1.900	3.000	2.500
Hidrocarburo gaseoso C8 desde la parte inferior de la evaporación instantánea, kg/h	400	600	500	1.000	1.400	1.300
Eficacia de separación	88	78	82	82	70	74
Eficacia de separación de hidrocarburos C6	86	77	81	81	70	75
Eficacia de separación de hidrocarburos C8	75	61	66	67	53	58
T, °C	170	170	170	170	170	170
P, bar	7	7	7	7	7	7

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para separar hidrocarburos de una solución que comprende un polímero, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

- (A) extraer una corriente de solución que comprende el polímero de un primer recipiente;
 (B) hacer pasar la corriente de solución al interior de un recipiente de evaporación instantánea vertical que tiene, generalmente, forma cilíndrica;
 (C) pulverizar la corriente de solución en gotitas en el primer recipiente de evaporación instantánea para establecer de este modo una corriente de gotitas dentro del recipiente de evaporación instantánea;
 (F) dirigir la corriente de gotitas para que sigan una trayectoria que es tangencial a la pared del recipiente de evaporación instantánea;

caracterizado por que la solución forma una película descendente dentro del recipiente de evaporación instantánea.

2. Procedimiento para separar hidrocarburos de una solución que comprende un polímero, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

- (A) extraer una corriente de solución que comprende el polímero de un primer recipiente;
 (B) hacer pasar la corriente de solución al interior de un recipiente de evaporación instantánea vertical que tiene, generalmente, forma cónica;
 (C) pulverizar la corriente de solución en gotitas en el primer recipiente de evaporación instantánea para establecer de este modo una corriente de gotitas dentro del recipiente de evaporación instantánea;
 (F') dirigir la corriente de gotitas para que siga una trayectoria que es tangencial a la pared del recipiente de evaporación instantánea; o
 (G') dirigir la corriente de gotitas para que siga una trayectoria que es axial a la pared del recipiente de evaporación instantánea y en el que las gotitas se forman en, como mínimo, una tobera de pulverización localizada excéntricamente en el recipiente de evaporación instantánea;

caracterizado por que la solución forma una película descendente dentro del recipiente de evaporación instantánea.

3. Procedimiento, según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el primer recipiente es un recipiente de reactor, comprendiendo el procedimiento la etapa de polimerizar un monómero en el recipiente de reactor para producir la solución que comprende el polímero y retirar la corriente de solución del recipiente de reactor.

4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución que comprende el polímero contiene del 10 al 35% en peso del polímero.

5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero es un polímero de olefina que comprende unidades derivadas de un monómero de olefina y opcionalmente unidades derivadas de un comonómero.

6. Procedimiento, según la reivindicación 5, en el que la olefina se selecciona del grupo que comprende etileno, propileno y 1-buteno.

7. Procedimiento, según la reivindicación 6, en el que el polímero de olefina comprende unidades derivadas de un comonómero que es diferente del monómero de olefina y que se selecciona del grupo que comprende olefinas y diolefinas lineales y cíclicas que tienen de 2 a 12 átomos de carbono y mezclas de los mismos.

8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende la etapa de calentar la corriente de solución aguas arriba del recipiente de evaporación instantánea.

9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas de (D) extraer una primera corriente de producto desde el recipiente de evaporación instantánea; y (E) hacer pasar la primera corriente de producto a un segundo recipiente de evaporación instantánea.

10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la corriente de producto se recupera desde la parte inferior del recipiente de evaporación instantánea contiene del 35 al 99% en peso del polímero.