

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 822 341**

51 Int. Cl.:

B01J 19/24 (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01)
F28G 9/00 (2006.01)
F28D 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2017 E 17306800 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2020 EP 3338884**

54 Título: **Procedimiento de oligomerización de olefinas que usa un dispositivo de limpieza**

30 Prioridad:

22.12.2016 FR 1663200

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

30.04.2021

73 Titular/es:

**IFP ENERGIES NOUVELLES (50.0%)
1 & 4 avenue de Bois-Préau
92852 Rueil-Malmaison Cedex, FR y
AXENS (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BOUTROT, CATHERINE;
JANOT, NICOLAS;
LIEGE, XAVIER;
NIDERSKORN, ETIENNE;
PIGOURIER, JÉRÔME;
VINEL, DANIEL-JEAN;
FAVRE, FRÉDÉRIC y
MAGNA, LIONEL**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 822 341 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 oligomerización de olefinas que usa un dispositivo de limpieza

5 La invención se refiere al campo de la oligomerización de etileno. Esta oligomerización tiene como objetivo la producción de alfa-olefinas empleadas como comonomero en procedimientos de producción de polietileno. La reacción de oligomerización se efectúa muy a menudo en un procedimiento de catálisis en fase líquida. Esta reacción, por otro lado, es muy exotérmica y requiere un enfriamiento externo mediante intercambiadores de calor. Las reacciones secundarias de oligomerización suponen la producción de oligómeros muy largos y/o polímeros. Estos polímeros producen obstrucciones la mayoría de las veces, en particular, se depositan en los tubos de los intercambiadores de calor. Esto requiere paradas frecuentes del proceso, a fin de aislar y limpiar el intercambiador de calor obstruido, lo que tiene un efecto perjudicial sobre la eficacia y la capacidad operativa del proceso e influye en su coste de producción.

15 Los intentos para paliar los problemas asociados a los depósitos de polímeros en los equipos del procedimiento son conocidos por el experto en la técnica. Tales intentos han conllevado normalmente la utilización de diversos medios mecánicos como, por ejemplo, la limpieza mediante proyección de agua a alta presión. Ese método presenta el inconveniente de que requiere abrir el intercambiador y, además, requiere también un secado intenso de este último antes de ponerlo de nuevo en funcionamiento, ya que la humedad es un veneno conocido para este tipo de catálisis.

20 El documento WO 2012/072178 A1 divulga un método de limpieza de los equipos de una instalación de oligomerización de etileno para producir alfa-olefinas mediante la circulación de disolvente. El documento KR 2002 0050861 A describe un método de limpieza de intercambiadores de calor que comprende dos intercambiadores de calor intercambiables.

25 La limpieza con un disolvente es posible puesto que el polietileno es soluble en la mayoría de los hidrocarburos ligeros en condiciones de temperatura adecuadas. El disolvente que se ha empleado para la limpieza, por tanto, está cargado de polímeros y oligómeros pesados, así como de catalizador (o compuestos procedentes del catalizador, tales como metales). Esto presenta, como consecuencia, el inconveniente de requerir un suministro externo de disolvente, además de la inversión en medios para la separación de los polímeros, los oligómeros pesados y los catalizadores (o compuestos procedentes del catalizador) por un lado y del disolvente por otro.

30 El solicitante mediante sus investigaciones ha desarrollado un procedimiento nuevo para la oligomerización de etileno que es más eficaz y que requiere menos paradas para la limpieza de los equipos debido a la implementación integrada de un procedimiento de limpieza de dichos equipos del procedimiento, incluso de los intercambiadores de calor utilizados en dichos procedimientos del tipo de oligomerización de olefinas.

Resumen de la invención

40 La invención se refiere a un procedimiento de oligomerización de etileno para producir alfa-olefinas, de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:

- 45 - una etapa de oligomerización de etileno en una sección de reacción (1) que comprende un reactor (10) en presencia de un catalizador y, opcionalmente, un diluyente,
- una etapa de desactivación del catalizador contenido en el efluente de reacción,
- una etapa de evaporación de los productos contenidos en el efluente de reacción a fin de separarlos del catalizador desactivado, efectuada en una sección de evaporación (2),
- 50 - una etapa de separación de los productos contenidos en el efluente de reacción 103 en una sección de separación (3),

55 estando provisto dicho reactor de al menos un circuito de refrigeración (100 a/b, 101 a/b, 102 a/b), mediante el cual se hace circular el medio de reacción a través de al menos dos intercambiadores de calor intercambiables adecuados para ser conectados a al menos un circuito de refrigeración de modo que, cuando al menos un intercambiador de calor está en funcionamiento en modo conectado a al menos un circuito de refrigeración, el otro intercambiador de calor desconectado está sometido a una etapa de limpieza por medio de un dispositivo de limpieza en el que se hace circular en bucle un disolvente adecuado para limpiar dicho intercambiador de calor, comprendiendo el dispositivo de limpieza:

- un tambor de almacenamiento (40) del disolvente de limpieza,
- 65 - un intercambiador de calor (43) para calentar el disolvente de limpieza a una temperatura superior a 130 °C de modo que haga posible la disolución del polímero depositado en el intercambiador de calor desconectado,

- una bomba de recirculación (42) para la circulación en bucle del disolvente de limpieza en el dispositivo de limpieza entre el tambor de almacenamiento (40) del disolvente, el intercambiador de calor (43) para el disolvente de limpieza y el intercambiador de calor desconectado que se quiere limpiar.

5 en el que al menos una parte del disolvente de limpieza cargado (406, 407) se envía mezclado con una parte del efluente de reacción 103 a la sección de evaporación (2), ya sea aguas arriba (213) o aguas abajo (211) de un intercambiador de calor (20) de dicha sección de evaporación (2), cuando este intercambiador de calor está presente.

10 Una de las ventajas del procedimiento de acuerdo con la invención es que proporciona un medio para una limpieza rápida y eficaz de los equipos del proceso, en particular de los intercambiadores utilizados, sin perjudicar el rendimiento y la capacidad operativa del procedimiento de oligomerización.

15 Otra ventaja del procedimiento es que su realización es fácil y está integrada con las diferentes etapas del procedimiento, en particular mediante el uso del disolvente de limpieza del propio procedimiento.

20 El procedimiento de acuerdo con la invención permite superar las desventajas de la técnica anterior al minimizar la inversión de material y/o la pérdida de productividad y/o al minimizar el consumo de disolvente de limpieza. Este permite el lavado del intercambiador de calor mediante disolución en un disolvente de hidrocarburo de los polímeros formados y depositados en las paredes del intercambiador de calor. Asimismo, permite integrar la eliminación de los oligómeros pesados y/o polímeros y/o catalizadores usados contenidos en el disolvente de limpieza en la sección de desactivación del catalizador y de evaporación mediante la mezcla de al menos una parte del disolvente de limpieza cargado de oligómeros pesados y/o polímeros y/o catalizadores usados con el efluente de la sección de oligomerización.

25 Breve descripción de las figuras

30 La figura 1 describe un esquema de realización del procedimiento que se lleva a cabo con el dispositivo de limpieza de acuerdo con la invención cuando un intercambiador de calor está en funcionamiento (12a) y el otro está siendo limpiado (12b) con el dispositivo de limpieza.

Descripción detallada de la invención

35 La invención se refiere a un procedimiento de oligomerización de etileno para producir alfa-olefinas que comprende:

- una etapa de oligomerización de etileno en una sección de reacción (1) que comprende un reactor (10) en presencia de un catalizador y, opcionalmente, un diluyente,
- una etapa de desactivación del catalizador contenido en el efluente de reacción (103),
- una etapa de evaporación de los productos contenidos en el efluente de reacción a fin de separarlos del catalizador desactivado, efectuada en una sección de evaporación (2),
- una etapa de separación de los productos contenidos en el efluente de reacción en una sección de separación (3),

50 estando provisto dicho reactor de al menos un circuito de refrigeración (100 a/b, 101 a/b, 102 a/b), mediante el cual se hace circular el medio de reacción a través de al menos dos intercambiadores de calor intercambiables adecuados para ser conectados a al menos un circuito de refrigeración de modo que, cuando al menos un intercambiador de calor está en funcionamiento en modo conectado a al menos un circuito de refrigeración, el otro intercambiador de calor desconectado está sometido a una etapa de limpieza por medio de un dispositivo de limpieza en el que se hace circular en bucle un disolvente adecuado para limpiar dicho intercambiador de calor, comprendiendo el dispositivo de limpieza:

- un tambor de almacenamiento (40) del disolvente de limpieza,
- un intercambiador de calor (43) para calentar el disolvente de limpieza a una temperatura superior a 130 °C de modo que haga posible la disolución del polímero depositado en el intercambiador de calor desconectado,
- una bomba de recirculación (42) para la circulación en bucle del disolvente de limpieza en el dispositivo de limpieza entre el tambor de almacenamiento (40) del disolvente, el intercambiador de calor (43) para el disolvente de limpieza y el intercambiador de calor desconectado que se quiere limpiar,

65 en el que al menos una parte del disolvente de limpieza cargado (406, 407) se envía mezclado con una parte del efluente de reacción 103 a la sección de evaporación (2), ya sea aguas arriba (213) o aguas abajo (211) de un intercambiador de calor (20) de dicha sección de evaporación (2), cuando este intercambiador de calor está

presente.

De acuerdo con la invención, al menos una parte del disolvente de limpieza procedente del circuito de disolvente del dispositivo de limpieza (406, 407) se envía a la etapa de evaporación de los productos en la sección de evaporación (2).

Por razones de claridad, la invención se expondrá en el resto del texto con referencia a la figura 1 que describe un esquema ilustrativo del procedimiento. La referencia a la figura 1 no debería limitar en ningún caso el alcance del procedimiento.

El disolvente de limpieza que se ha empleado para la limpieza, que contiene oligómeros pesados y/o polímero y/o catalizador usado, se denomina "disolvente de limpieza cargado" en el resto del texto.

Sección de reacción (1)

De acuerdo con la invención, el procedimiento de oligomerización de etileno para producir alfa-olefinas comprende una etapa de oligomerización de etileno efectuada en una sección de reacción (1) que comprende un reactor (10) en presencia de un catalizador. De forma ventajosa, la reacción de oligomerización de etileno es un procedimiento de catálisis en fase líquida, generalmente homogénea, realizada en presencia o no de un diluyente, con un catalizador de tipo Ziegler que comprende en general un compuesto de un metal tal como el titanio, el cromo o el zirconio y, al menos, un compuesto de organoaluminio. La reacción se lleva a cabo preferentemente a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 200 °C, preferentemente entre 30 y 170 °C, y a una presión comprendida entre 0,5 y 20 MPa, preferentemente entre 1,0 y 10 MPa. Esta reacción de oligomerización se efectúa a veces en un diluyente inerte tal como el *orto*-xileno o el ciclohexano.

En el contexto general de la invención, el procedimiento de oligomerización de etileno puede ser un procedimiento de dimerización de etileno para producir 1-buteno, un procedimiento de trimerización de etileno para producir 1-hexeno o un procedimiento de tetramerización de etileno para producir 1-octeno.

Las reacciones de oligomerización de etileno son exotérmicas. El calor generado por la reacción se debe retirar a fin de evitar una elevación incontrolada de la temperatura del medio de reacción. Dependiendo del nivel de temperatura alcanzado, las consecuencias son una pérdida de la selectividad por degradación térmica del catalizador y de los productos de reacción. El calor de reacción generado en el reactor se retira utilizando al menos un circuito de refrigeración (conductos 100a/b, 101a/b, 102a/b) que comprende al menos un intercambiador de calor (12a/b).

El efluente de reacción 103, procedente de la sección de reacción (1) de oligomerización de etileno, comprende etileno no convertido, alfa-olefinas tales como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno, y otros productos de reacción C4 a C30+ (es decir, que contienen entre 4 y más de 30 átomos de carbono por molécula), así como un diluyente opcional para la reacción de oligomerización. Dicho efluente comprende también, al menos en parte, catalizador. El efluente de reacción (103) se puede hacer circular en un intercambiador de calor (20) en el que se vaporiza en la sección de evaporación (2).

En el caso particular de un procedimiento de dimerización de etileno, esta vaporización en el intercambiador de calor (20) se lleva a cabo preferentemente a una presión igual o esencialmente idéntica a la de la etapa de dimerización de etileno y a una temperatura de 80 °C, lo que permite la separación de al menos una fase gaseosa y al menos una fase líquida en la sección de evaporación (2), en particular en uno o varios tambores de expansión súbita de la sección de evaporación (2).

Sección de desactivación y de evaporación (2)

De acuerdo con la invención, de forma general, a la salida de la sección de reacción (1) de oligomerización, el catalizador contenido en el efluente (103) se somete a una etapa de desactivación, realizada preferentemente aguas arriba de la sección de evaporación (2). Esta desactivación se efectúa usando cualquier compuesto que sea conocido por el experto en la técnica por tener una actividad inhibitoria sobre el catalizador de oligomerización. Por ejemplo, un compuesto polar oxigenado o nitrogenado destinado a desactivar esencialmente la totalidad del catalizador presente en el efluente 103. Ejemplos de tales inhibidores de catalizadores nitrogenados de este tipo se han descrito, por ejemplo, en la patente europea EP-B-200654.

El inhibidor del catalizador usado en la etapa de desactivación 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 hidrocarburo y R_2 es un radical hidrocarburo, o alcoholes lineales o ramificados que tienen preferentemente de 2 a 20 átomos de carbono, más preferentemente de 5 a 15 átomos de carbono, o ácidos carboxílicos tales como el ácido *n*-octanoico, o agua o amoniaco.

Cuando el inhibidor del catalizador se selecciona entre aminas, se usará preferentemente un inhibidor seleccionado entre los siguientes compuestos o mezclas de estos: ciclohexilamina, etil-2-hexilamina, arilamina, estearilamina,

oleilamina, anilina, N-metilnilina, dibutilamina, didecilamina y mezclas de aminas obtenidas a partir de grasas naturales tales como sebo, aceite de palma o aceite de copra.

5 Cuando el inhibidor del catalizador se selecciona entre alcoholes, se usará un alcohol lineal o ramificado con de 2 a 20 átomos de carbono tal como, por ejemplo, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 2-metil-1-hexanol, 2-etil-1-hexanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 2-metil-3-heptanol, 1-octanol, 2-octanol, 3-octanol, 1-decanol, 2-decanol, 3-decanol o 2-etil-1-decanol; un diol tal como, por ejemplo, etilenglicol, propanodiolos, butanodiolos o, incluso, un poliol tal como glicerol, usados por separado o mezclados. Preferentemente, se usará el 2-etil-1-hexanol.

10 Cuando el inhibidor del catalizador se selecciona entre ácidos carboxílicos, se usará un ácido lineal o ramificado con de 2 a 20 átomos de carbono tal como, por ejemplo, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido pentanoico (ácido valérico), ácido hexanoico o ácido 2-etilhexanoico, ácido octanoico (ácido caprílico), ácido dodecanoico, ácido esteárico, ácido benzoico, ácido 2-hidroxibenzoico, usados por separado o mezclados. Preferentemente, se usarán el ácido 2-etilhexanoico y el ácido octanoico (ácido caprílico).

15 Después de la etapa de desactivación del catalizador, de acuerdo con la invención, el efluente de reacción procedente del reactor desactivado (103) (etapa de desactivación no representada en la figura 1) se somete a una etapa de evaporación para separar, por un lado, el catalizador desactivado así como los subproductos pesados de la reacción y, por otro lado, el etileno no convertido, los productos formados así como el diluyente opcional. Esta etapa de evaporación se lleva a cabo preferentemente mediante la vaporización de una parte del efluente de reacción a fin de obtener una o varias fases de vapor que contienen etileno no convertido, los productos formados y el diluyente opcional. Esta fase o fases de vapor se envían de forma ventajosa (véanse los conductos 203, 207) a la sección de separación (3) en la que se separan entre sí los diversos productos de interés formados.

25 De acuerdo con la invención, en la etapa de evaporación de los productos contenidos en el efluente de reacción 103 efectuada en la sección de evaporación (2), el catalizador se separa del conjunto de los productos de reacción.

30 En una variante del procedimiento de la invención, la sección de evaporación (2) puede comprender al menos un tambor de expansión súbita (21, 23) (tambores/separadores con equilibrio líquido-vapor) y al menos un vaporizador o evaporador (22) de película delgada o película descendente para vaporizar el producto deseado.

35 En el caso particular de un procedimiento de dimerización de etileno, el efluente de reacción 103, preferentemente procedente del intercambiador de calor (20), solo o mezclado con al menos una parte del disolvente de limpieza procedente de la corriente 406-407 (corriente 211, 201) se puede vaporizar en un primer tambor de expansión súbita 21 en condiciones que permiten separar una fase gaseosa (207) que contiene esencialmente 1-buteno y otros productos de hidrocarburos C6 y C8 y etileno, y una segunda fase líquida (202) que contiene el catalizador desactivado. En un modo de realización, es posible que al menos una parte del disolvente de limpieza procedente de la corriente 406-407 (corriente 213) se envíe mezclado con el efluente (103) aguas arriba del intercambiador de calor (20). De forma ventajosa, al menos una parte de la fase líquida (202), sola o mezclada con al menos una parte del disolvente de limpieza procedente de la corriente 406-407 (corriente 212) se puede dirigir después a un vaporizador o evaporador (22) de película delgada en el que se evapora en condiciones que permiten separar una fase gaseosa (203) que contiene esencialmente 1-buteno y, opcionalmente, productos de hidrocarburos más pesados y una fase líquida (204) enriquecida en catalizador desactivado concentrado. La velocidad de evaporación en el evaporador de película delgada o de película descendente es generalmente del orden del 99 % en peso con respecto a la fase líquida que entra en el evaporador. Al menos una parte de la fase líquida (204) enriquecida en catalizador desactivado concentrado, sola o mezclada con al menos una parte del disolvente de limpieza procedente de la corriente 406-407 (corriente 210) de forma ventajosa se despresuriza y se expande súbitamente en un tambor de expansión súbita (23), generando una fase de vapor (205) desprovista esencialmente de polímero y catalizador desactivado y una fase líquida (206) que está concentrada en polímeros y catalizador desactivado (206). De forma ventajosa, las fases gaseosas (207, 203) procedentes de la etapa de evaporación realizada en la sección de evaporación (2) y que contienen esencialmente 1-buteno y etileno, así como productos de hidrocarburos más pesados, se condensan en forma de un producto líquido que se envía a la etapa de separación llevada a cabo en la sección de separación (3) en la que se separarán los distintos productos entre sí.

55 En el caso particular de un procedimiento de trimerización de etileno, el efluente de reacción del reactor se envía preferentemente a la sección de desactivación y de evaporación (2) que comprende de forma ventajosa tambores de expansión súbita. El catalizador en el efluente de reacción se puede desactivar inyectando 2-etilhexanol usado como inhibidor. La mezcla se puede efectuar usando un mezclador dinámico en línea (no mostrado en la figura 1). En particular, el medio de reacción procedente del reactor se puede descomprimir en un primer tambor de expansión súbita a una presión preferentemente de 2,4 MPa. Dicho medio de reacción descomprimido se puede vaporizar después mediante calentamiento a una temperatura preferentemente de 175 °C. Esta vaporización se efectúa en un intercambiador de calor. Después la fase de vapor se separa de la fase líquida en un tambor. La fase de vapor se envía a la sección de separación (3). La fase líquida procedente del primer tambor de expansión súbita se despresuriza en un segundo tambor de expansión súbita a una presión preferentemente de 1,1 MPa. Dicha fase líquida despresurizada se vaporiza a continuación mediante calentamiento a una temperatura preferentemente de 175 °C. Esta vaporización se efectúa en un intercambiador de calor. Después la fase de vapor se separa de la fase

líquida en un tambor. La fase de vapor se envía a la sección de separación (3) y la fase líquida procedente del segundo tambor de expansión súbita se despresuriza a una presión preferentemente de 0,2 MPa. Dicha fase líquida despresurizada se vaporiza a continuación mediante calentamiento a una temperatura preferentemente de 200 °C. Esta vaporización se efectúa preferentemente en un evaporador de película delgada. El catalizador desactivado así como los subproductos pesados separados en la sección de desactivación y de evaporación (2) son bombeados y enviados a un incinerador.

Sección de separación (3)

En el contexto general de la invención, que se refiere a un procedimiento de oligomerización de olefinas, la etapa de separación se lleva a cabo de forma ventajosa en la sección de separación (3), que separa los distintos productos formados en la reacción de oligomerización de olefinas.

Las olefinas oligoméricas procedentes de la oligomerización de etileno tienen un peso molecular mayor que el del etileno que no ha reaccionado. En general, el etileno que no ha reaccionado tiene una temperatura de ebullición más baja que el de las olefinas oligoméricas procedentes de la reacción. Se puede emplear cualquier medio de separación conocido por el experto en la técnica que aproveche estas diferencias de volatilidad y peso molecular entre los productos que se han de separar. De forma ventajosa, de acuerdo con la invención, los medios de separación empleados en la etapa de separación en la sección de separación (3) son columnas de destilación de cualquier tipo.

En el caso de un proceso de un procedimiento de dimerización de etileno, se separa preferentemente solo el etileno que no ha reaccionado (corriente 306), 1-buteno (corriente 301) y productos de hidrocarburos C6+ (corriente 304).

En el caso de un proceso de un procedimiento de trimerización de etileno, se separa preferentemente el etileno que no ha reaccionado (corriente 306), los productos de interés tales como el 1-hexeno y, opcionalmente, el diluyente (corriente 301 y opcionalmente 302, 303...) y las fracciones de compuestos más pesados (corriente 304).

La sección de separación (3) está provista de forma ventajosa de varias columnas de destilación (no mostradas en la figura 1).

De forma ventajosa, de acuerdo con la invención, el etileno que no ha reaccionado y que se ha separado en la etapa de separación en la sección de separación (3) se recicla al reactor (corriente 306).

En el caso particular de un procedimiento de trimerización de etileno, la sección de separación (3) puede comprender al menos cuatro columnas de destilación dispuestas de la siguiente manera: una primera columna de destilación en la que el etileno no convertido se separa en una fracción de cabeza del resto de compuestos contenidos en la fracción de cola; una segunda columna de destilación en la que la fracción de cola procedente de la primera columna se separa en una fracción de cabeza que comprende 1-hexeno y 1-buteno y una fracción de cola. Dicha fracción de cola está compuesta principalmente por diluyente; una tercera columna de destilación en la que la fracción de cabeza de la segunda destilación se separa en una fracción de cabeza que comprende principalmente 1-buteno y una fracción de cola que comprende principalmente 1-hexeno producido en la reacción; una cuarta columna en la que la fracción de cola de la segunda destilación se separa en una fracción de cabeza que comprende principalmente diluyente, que se puede reciclar al reactor, y una fracción de cola que comprende los productos más pesados, en particular C8+ (con 8 átomos de carbono o más). El catalizador desactivado así como los subproductos pesados son evacuados.

En una variante del procedimiento de acuerdo con la invención, el disolvente de limpieza está constituido por diluyente. En una variante del procedimiento de acuerdo con la invención, el disolvente de limpieza está constituido por la fracción de cola que comprende los productos más pesados, en particular C8+, procedentes de la cuarta columna. En una variante del procedimiento de acuerdo con la invención, el disolvente de limpieza está constituido por el producto de cola procedente de la segunda columna.

Sección de limpieza del intercambiador de calor 12a/12b

De acuerdo con la invención, el reactor utilizado en la sección de reacción 1 está provisto de un circuito de refrigeración (100a/b, 101a/b, 102a/b) por medio del cual se hace circular al menos el medio de reacción a través de al menos dos intercambiadores de calor para poder retirar el calor generado por la reacción de oligomerización a fin de evitar una elevación incontrolada de la temperatura del medio de reacción.

De acuerdo con la invención, los intercambiadores de calor (12a, 12b) utilizados son intercambiables y son adecuados para estar conectados a al menos un circuito de refrigeración de modo que, cuando al menos un intercambiador de calor está en funcionamiento en modo conectado a al menos un circuito de refrigeración, el otro intercambiador de calor está desconectado y sometido a una etapa de limpieza por medio de un dispositivo de limpieza en el que se hace circular en bucle un disolvente adecuado para limpiar dicho intercambiador de calor, comprendiendo dicho dispositivo de limpieza:

- un tambor de almacenamiento (40) del disolvente de limpieza,
- 5 - un intercambiador de calor (43) para calentar el disolvente de limpieza a una temperatura superior a 130 °C, preferentemente superior a 150 °C, más preferentemente superior a 170 °C, aún más preferentemente superior a 180 °C, de modo que haga posible la disolución del polímero depositado en el intercambiador de calor desconectado,
- 10 - una bomba de recirculación (42) para la circulación en bucle del disolvente de limpieza en el dispositivo de limpieza entre el tambor de almacenamiento (40) del disolvente, el intercambiador de calor (43) para el disolvente de limpieza y el intercambiador de calor desconectado que se quiere limpiar.

15 La limpieza se lleva a cabo haciendo circular el disolvente caliente por medio de una bomba de recirculación (42) a través de los conductos 402, 403, 404, 405.

De acuerdo con la invención, la presión del tambor de almacenamiento (40) del disolvente de limpieza se fija preferentemente de modo que el disolvente de limpieza se mantenga en forma líquida. Esta presión está comprendida preferentemente entre 0,5 y 3 MPa.

20 El procedimiento de acuerdo con la invención puede utilizar varios intercambiadores de calor (12a, 12b) adecuados para ser conectados a al menos un circuito de refrigeración que permite retirar el calor generado por la reacción de oligomerización. Preferentemente, se pueden utilizar 2 o 3 o 4 o 5 intercambiadores de calor. La figura 1 presenta dos circuitos de refrigeración que comprenden cada uno un intercambiador de calor, usados alternativamente. Las válvulas 15a/16a están abiertas y conectadas al reactor (10) cuando el intercambiador de calor (12a) está funcionando con el circuito de refrigeración (100a, 101a, 102a). Durante este tiempo, las válvulas 15a/16b están cerradas de modo que el segundo circuito de refrigeración (100b, 101b, 102b) está aislado del reactor 10 y puede ser limpiado por el dispositivo de limpieza.

30 El disolvente de limpieza se selecciona de forma ventajosa entre hidrocarburos saturados tales como butano, isobutano, pentano, ciclohexano, metilciclohexano, n-hexano, heptano, octano, decano o dodecano; hidrocarburos insaturados tales como una monoolefina o una diolefina que contiene, por ejemplo, de 4 a 20 átomos de carbono; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, *orto*-, *meta*- o *para*-xileno, cumeno, mesitileno, etilbenceno; una fracción de gasolina, gasóleo o queroseno; isoparafinas tales como Isopar E o C; usados por separado o mezclados. El disolvente de limpieza puede proceder del propio procedimiento, en particular de la sección de separación (3). Preferentemente, al menos una parte del disolvente de limpieza, o incluso la totalidad del disolvente de limpieza, procede de la etapa de separación en la sección de separación 3 (corriente 305). Preferentemente, al menos una parte del disolvente de limpieza, o incluso la totalidad del disolvente de limpieza, procede de fracciones de compuestos más pesados y/o de un diluyente opcional que se han separado en la etapa de separación de la sección de separación 3.

40 En una variante de la invención, se podrá implementar un filtro (39) en el circuito de circulación del disolvente de limpieza (402, 403, 404, 405). Este filtro puede capturar posibles porciones de polímeros que se hayan desprendido del intercambiador de calor y que son limpiados sin estar totalmente disueltos.

45 De acuerdo con la invención, al menos una parte del disolvente de limpieza cargado procedente del circuito de disolvente del dispositivo de limpieza (406) se envía a la etapa de evaporación de productos en la sección de evaporación (2).

50 Por ejemplo, una vez que el polímero se ha disuelto en el disolvente de limpieza, al menos una parte del disolvente de limpieza cargado puede ser dirigido hacia la etapa de evaporación de productos, en particular a la sección de evaporación (2) (véanse los conductos 406, 407, 211, 212, 210 y 213 en la figura 1).

55 De acuerdo con la invención, una vez que el polímero se ha disuelto en el disolvente de limpieza, al menos una parte del disolvente de limpieza cargado (406-407) se envía mezclado con una parte del efluente de reacción 103 a la sección de evaporación (2), ya sea aguas arriba (corriente 213) o aguas abajo (corriente 211) del intercambiador de calor (20) cuando este intercambiador de calor está presente.

60 De acuerdo con la presente divulgación, una vez que el polímero se ha disuelto en el disolvente de limpieza, al menos una parte del disolvente de limpieza cargado (406-407) se podría enviar mezclado con la fase líquida (202) procedente del tambor de expansión súbita (21) (corriente 212) empleado en la sección de evaporación (2).

65 De acuerdo con la presente divulgación, una vez que el polímero se ha disuelto en el disolvente de limpieza, al menos una parte del disolvente de limpieza cargado (406-407) se podría enviar mezclado con la fase líquida 204 procedente del vaporizador o evaporador (22) de película delgada (corriente 210) empleado en la sección de evaporación (2).

La concentración de polímeros y oligómeros pesados en el disolvente de limpieza cargado es de forma ventajosa inferior al 5 % en peso, preferentemente inferior al 1 % en peso con respecto al disolvente de limpieza.

En una variante de la invención, una vez que el polímero se ha disuelto en el disolvente de limpieza, al menos una parte del disolvente de limpieza cargado, preferentemente retirado de la corriente (406) (408), se despresuriza y es dirigido a una etapa de vaporización parcial en el menos un tambor de expansión súbita (46) lo que permite producir al menos una fase vapor (409) y al menos una fase líquida (410). La vaporización parcial resultante de esta despresurización presenta dos ventajas. En primer lugar, hace posible generar una fase de vapor cuyo contenido de polímeros, oligómeros pesados y catalizador es suficientemente bajo como para poder dirigirla directamente a la sección de separación (3) del procedimiento después de una condensación o condensaciones opcionales en el intercambiador (45) (línea 409, 412). Al menos una parte de esta fase de vapor, después de la condensación o condensaciones en el intercambiador 45, también se puede recoger en el tambor receptor 41 y reenviar después al tambor de almacenamiento (40) del disolvente (corriente 413, 414) para que sirva de nuevo para la limpieza el intercambiador de acuerdo con el procedimiento de la invención.

Por otro lado, esta vaporización parcial permite reducir la temperatura de la corriente 410/411 de la fase líquida recuperada del tambor de expansión súbita 46 de modo que esta se puede reinyectar, preferentemente mezclada con la corriente (407), en la sección de evaporación (2) sin necesidad de refrigeración. De hecho, una temperatura demasiado elevada en las secciones aguas abajo del reactor antes de la separación total del catalizador, incluso aunque esté desactivado, puede llevar a una degradación de los productos. En una implementación de este tipo, se puede utilizar una bomba de recirculación (44) entre las corrientes 410 y 411. También es posible utilizar un intercambiador de calor en el conducto 407 (47).

La vaporización parcial del disolvente de limpieza cargado se lleva a cabo preferentemente mediante una despresurización ya que la utilización de un intercambiador de calor implicaría un alto riesgo de obstrucción de este último.

Según otra variante del procedimiento de la invención, al menos una parte del disolvente de limpieza procede de la etapa de separación en la sección de separación (3) (corriente 305). Preferentemente, al menos una parte del disolvente de limpieza procede de fracciones de compuestos más pesados y/o de un diluyente opcional que se han separado en la etapa de separación, lo que evita, por tanto, la necesidad de un suministro externo de disolvente de limpieza. Preferentemente, el disolvente de limpieza está constituido exclusivamente por productos de hidrocarburos más pesados, recuperados en la sección de separación (3) (corriente 304). Una fracción de los productos de hidrocarburos más pesados puede ser dirigida (305) hacia el tambor de almacenamiento 40 de disolvente de limpieza. De esta manera, no se requiere ningún suministro externo de disolvente. El conducto 305 puede estar provisto de un intercambiador de calor (48).

La presente divulgación se refiere igualmente a una instalación en la que se implementa el procedimiento de acuerdo con la invención.

La instalación de acuerdo con la presente divulgación comprende:

- una sección de reacción (1) que comprende un reactor (10),
- una sección de evaporación (2) del efluente de reacción,
- una sección de separación (3),

estando provisto dicho reactor de al menos un circuito de refrigeración (100 a/b, 101 a/b, 102 a/b), mediante el cual se hace circular el medio de reacción a través de al menos dos intercambiadores de calor intercambiables adecuados para ser conectados a al menos un circuito de refrigeración de modo que, cuando al menos un intercambiador de calor está en funcionamiento en modo conectado a al menos un circuito de refrigeración, el otro intercambiador de calor desconectado está sometido a una etapa de limpieza por medio de un dispositivo de limpieza en el que se hace circular un disolvente adecuado para limpiar dicho intercambiador de calor, comprendiendo el dispositivo de limpieza:

- un tambor de almacenamiento (40) del disolvente de limpieza,
- un intercambiador de calor (43) para calentar el disolvente de limpieza a una temperatura superior a 130 °C de modo que haga posible la disolución del polímero depositado en el intercambiador de calor desconectado,
- una bomba de recirculación (42) para la circulación en bucle del disolvente de limpieza en el dispositivo de limpieza entre el tambor de almacenamiento (40) del disolvente, el intercambiador de calor (43) para el disolvente de limpieza y el intercambiador de calor desconectado que se quiere limpiar.

De acuerdo con la presente divulgación, el dispositivo de limpieza está conectado a la sección de evaporación (2) a

través de al menos un conducto que permite enviar al menos una parte del disolvente de limpieza a dicha sección de evaporación (2) del efluente de reacción.

Ejemplo 1: Aplicación del procedimiento de acuerdo con la invención a un procedimiento de dimerización de etileno

La producción de 1-buteno se efectúa mediante dimerización catalítica homogénea en la fase líquida de etileno. Se emplea un dispositivo de acuerdo con la invención tal como el descrito en la figura 1. El catalizador se obtiene por interacción de titanato de n-butilo, tetrahidrofurano y trietilaluminio tal como se describe en el ejemplo 1 de la patente EP135441.

Durante la reacción de dimerización de etileno, la presión del reactor 10 es de 2,2 MPa y la temperatura es de 53 °C.

El reactor se enfría usando dos circuitos de refrigeración que comprenden cada uno un intercambiador de calor (12a y 12b). El intercambiador de calor 12b intercambiable se desconecta después de un período de funcionamiento de 2 meses. En el ejemplo, se considera proceder a la limpieza de este intercambiador 12b mientras el intercambiador 12a está en funcionamiento.

El efluente de reacción 103 contiene etileno y el 1-buteno producido, así como ciertos productos de hidrocarburos C6 y C8+ (principalmente octenos) formados durante reacciones secundarias en el reactor (10). Se introduce el efluente de reacción 103 en la sección (2) de desactivación y de evaporación. El efluente de reacción (103) se pone en contacto con decilamina empleada como inhibidor del catalizador. La sección (2) comprende un intercambiador de calor (20) en la que el efluente de reacción (103) se vaporiza a una presión de 2,1 MPa y a una temperatura de 80 °C y luego se envía al tambor de expansión súbita (21) para separar una fase gaseosa (207) que contiene esencialmente 1-buteno y etileno y una segunda fase líquida (202) que contiene el catalizador desactivado. A continuación, la fase líquida (202) procedente del tambor de expansión súbita (21) se dirige un vaporizador (22) de película delgada en el que se evapora a una presión esencialmente idéntica a la del tambor de expansión súbita (21), en condiciones que permiten la separación de una fase gaseosa (203) que contiene etileno y 1-buteno, así como productos de hidrocarburos más pesados (C6+), y una fase líquida (204) enriquecida en catalizador desactivado concentrado. Esta fase líquida (204) obtenida se despresuriza y se expande súbitamente en un tambor de expansión súbita (23), generando una fase de vapor (205) esencialmente desprovista de polímero y catalizador desactivado y una fase líquida (206) concentrada en polímeros y catalizador desactivado. Las composiciones de las corrientes procedentes de la sección de desactivación y de evaporación se describen en la tabla 1 que sigue a continuación.

% en peso	Efluente de reacción (103)	Fase gaseosa (207)	Fase gaseosa (203)	Fase gaseosa (205)	Líquido 3 ^a expansión súbita (206)
Metano	0,47	0,92	0,11	0,00	0,00
Etileno	12,03	20,69	5,41	0,00	0,00
Etano	0,90	1,46	0,48	0,00	0,00
1-Buteno	80,84	74,59	86,03	83,33	27,27
N-butano	0,12	0,10	0,13	0,00	0,00
Hexenos	5,08	2,10	7,21	16,67	27,27
Hexano	0,30	0,10	0,42	0,00	4,55
C8+	0,16	0,03	0,21	0,00	9,09
Trietilaluminio	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Decilamina	0,01	0,00	0,00	0,00	4,55
Catalizador desactivado	0,09	0,00	0,00	0,00	27,27

Las diferentes fases de vapor 207 y 203 procedentes del tambor de expansión súbita (21) y del vaporizador (22) de película delgada, desprovistas esencialmente de catalizador desactivado, se condensan en forma de un producto líquido que puede ser enviado a una sección de destilación correspondiente a la sección de separación (3) en la que se separarán los distintos productos. En la sección de destilación (3) se efectúa la separación de etileno, por un lado, y de 1-buteno y compuestos más pesados, por otro, en una segunda columna de destilación (no representada). La fracción enriquecida en etileno se recicla al reactor (corriente 306). La separación entre el 1-buteno (corriente 301) y los compuestos más pesados (C6+, corriente 304) se lleva a cabo en una segunda columna de destilación (no representada).

Para la limpieza del intercambiador 12b se utiliza el dispositivo de acuerdo con la invención. Se usa n-hexano como disolvente de limpieza. Se establece una circulación (líneas 402, 403, 404, 405) del disolvente de limpieza por medio de la bomba (42) entre el tambor de almacenamiento (40) del disolvente y el intercambiador 12b que se ha de

ES 2 822 341 T3

limpiar. Un intercambiador de calor 43 en este circuito hace posible calentar el disolvente a una temperatura de 180 °C.

5 La presión del tambor de almacenamiento (40) del disolvente de limpieza (n-hexano) es de aproximadamente 1,4 MPa absolutos a fin de mantenerlo en forma líquida. Una vez finalizada la limpieza, el disolvente cargado con polímero y residuos de catalizadores se dirige a través de las líneas 406, 407 y 211 hacia el tambor de expansión súbita (21).

10 El procedimiento se lleva a cabo sin paradas y evita la apertura de los equipos, en particular de los intercambiadores de calor, para limpiarlos, lo que representa un ahorro de mano de obra y evita el riesgo de accidentes.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de oligomerización de etileno para producir alfa-olefinas que comprende:

- 5 - una etapa de oligomerización de etileno en una sección de reacción (1) que comprende un reactor (10) en presencia de un catalizador y, opcionalmente, un diluyente,
 - una etapa de desactivación del catalizador contenido en el efluente de reacción,
 - una etapa de evaporación de los productos contenidos en el efluente de reacción a fin de separarlos del catalizador desactivado, efectuada en una sección de evaporación (2),
 10 - una etapa de separación de los productos contenidos en el efluente de reacción en una sección de separación (3),

estando provisto dicho reactor de al menos un circuito de refrigeración (100 a/b, 101 a/b, 102 a/b), mediante el cual se hace circular el medio de reacción a través de al menos dos intercambiadores de calor intercambiables adecuados para ser conectados a al menos un circuito de refrigeración de modo que, cuando al menos un intercambiador de calor está en funcionamiento en modo conectado a al menos un circuito de refrigeración, el otro intercambiador de calor desconectado está sometido a una etapa de limpieza del polímero depositado en el intercambiador de calor desconectado por medio de un dispositivo de limpieza en el que se hace circular en bucle un disolvente adecuado para limpiar dicho intercambiador de calor, comprendiendo el dispositivo de limpieza:

- 20 - un tambor de almacenamiento (40) del disolvente de limpieza,
 - un intercambiador de calor (43) para calentar el disolvente de limpieza a una temperatura superior a 130 °C de modo que haga posible la disolución del polímero depositado en el intercambiador de calor desconectado,
 25 - una bomba de recirculación (42) para la circulación en bucle del disolvente de limpieza en el dispositivo de limpieza entre el tambor de almacenamiento (40) del disolvente, el intercambiador de calor (43) para el disolvente de limpieza y el intercambiador de calor desconectado que se quiere limpiar,

en el que al menos una parte del disolvente de limpieza cargado (406, 407) se envía mezclado con una parte del efluente de reacción (103) a la sección de evaporación (2), ya sea aguas arriba (213) o aguas abajo (211) de un intercambiador de calor (20) de dicha sección de evaporación (2), cuando este intercambiador de calor está presente.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la presión del tambor de almacenamiento (40) del disolvente de limpieza está comprendida entre 0,5 y 3 MPa.

3. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el medio de reacción (103) se hace circular en un intercambiador de calor (20) en el que se vaporiza en la sección de evaporación (2).

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el etileno que no ha reaccionado y que se ha separado en la etapa de separación en la sección de separación (3) se recicla al reactor (corriente 306)).

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el intercambiador de calor (43) calienta el disolvente de limpieza a una temperatura superior a 150 °C de modo que permite la disolución del polímero depositado en el intercambiador de calor desconectado.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de polímeros y oligómeros pesados en el disolvente cargado es inferior al 5 % en peso con respecto al disolvente de limpieza.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente de limpieza se selecciona entre hidrocarburos saturados; hidrocarburos insaturados; hidrocarburos aromáticos; una fracción de gasolina, gasóleo o queroseno; e isoparafinas; usados por separado o mezclados.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos una parte del disolvente de limpieza procede de la etapa de separación en la sección de separación (3) (corriente 305).

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos una parte del disolvente de limpieza procede de fracciones de compuestos más pesados y/o de un diluyente opcional que se han separado en la etapa de separación.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que se implementa un filtro (39) en el circuito de circulación del disolvente de limpieza (402, 403, 404, 405).

11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que, una vez que el polímero se ha disuelto en el disolvente de limpieza, al menos una parte del disolvente de limpieza cargado se despresuriza y es dirigido a una etapa de vaporización parcial en un tambor de expansión súbita (46) que permite producir al menos una fase vapor (408) y al menos una fase líquida (410).

12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el procedimiento de oligomerización de etileno es un procedimiento de dimerización de etileno para producir 1-buteno.

5 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el procedimiento de oligomerización de etileno es un procedimiento de trimerización de etileno para producir 1-hexeno.

14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el procedimiento de oligomerización de etileno es un procedimiento de tetramerización de etileno para producir 1-octeno.

10

