

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 604 211**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C07C 7/148 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.11.2008** **PCT/US2008/012702**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2009** **WO09064411**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2008** **E 08849051 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016** **EP 2217552**

54 Título: **Métodos para la retirada de impurezas procedentes de corrientes de alimentación de polimerización**

30 Prioridad:

15.11.2007 US 3239 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.03.2017

73 Titular/es:

UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)
5555 SAN FELIPE SUITE 1950
HOUSTON, TX 77056, US

72 Inventor/es:

EISINGER, RONALD, S.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 604 211 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

Métodos para la retirada de impurezas procedentes de corrientes de alimentación de polimerización

Campo de la invención

- 5 La invención se refiere generalmente a la retirada de impurezas procedentes de corrientes de alimentación de polimerización. En particular, la presente divulgación se refiere a la retirada de monóxido de carbono y oxígeno de corrientes de alimentación de polimerización por medio de reacción catalítica de monóxido de carbono y oxígeno.

Antecedentes

- 10 Los procesos que polimerizan olefinas, por ejemplo, etileno, propileno, buteno, hexeno, octeno, etc, con frecuencia usan catalizadores de elevada actividad que pueden ser sensibles a venenos en la corriente de alimentación de polimerización. Los venenos comunes que disminuyen la actividad del catalizador o provocan problemas de operación en el proceso de polimerización incluyen, entre otros, oxígeno (O₂) y monóxido de carbono (CO). Cobre (Cu) en sus diversos estados de oxidación, en particular óxido de cobre (CuO), es útil para retirar determinados venenos, tales como monóxido de carbono, a través de la oxidación catalítica de monóxido de carbono hasta dióxido de carbono (CO₂). No obstante, la oxidación de monóxido de carbono por medio de óxido de cobre normalmente se
- 15 logra a temperaturas bastante por encima de la temperatura ambiente para retirar eficazmente el monóxido de carbono. Por ejemplo, una revisión de Katz, Morris "Heterogeneous Oxidation of Carbon Monoxide", en Advances in Catalysis, Vol. V, p. 177 (1953), indica que la oxidación de monóxido de carbono por parte de óxido de cobre no sometido a promoción puede no comenzar hasta aproximadamente 200 °C.

- 20 Los procesos de purificación pueden requerir el calentamiento y enfriamiento de la olefina de alimentación para retirar eficazmente los venenos de catalizador de la corriente de olefina, consumiendo de este modo energía suficiente para procesar la olefina de alimentación. Por ejemplo, un sistema de reactor puede recibir olefinas a aproximadamente temperaturas ambiente (de 0 a 35 °C). El tren de purificación de olefinas puede tener lechos individuales para la retirada de oxígeno y monóxido de carbono seguidos de un(unos) lecho(s) absorbente(s) para la retirada de agua y dióxido de carbono. Los lechos de retirada de oxígeno y monóxido de carbono pueden operar a
- 25 100 °C o más, mientras que los lechos absorbentes normalmente operan a temperatura ambiente. Esto significa que la olefina de alimentación puede en primer lugar calentarse hasta 100 °C o más, después enfriarse de nuevo hasta temperaturas próximas a temperatura ambiente.

- 30 Un catalizador conocido para la retirada de monóxido de carbono es una mezcla de óxido de cobre y dióxido de manganeso conocido como hopcalita. Se piensa que algunos catalizadores de óxido de cobre y dióxido de manganeso retiran monóxido de carbono del aire seco por medio de reacción a temperatura ambiente tan baja como -20 °C. La patente de Estados Unidos N.º 2.837.587 comenta la retirada de monóxido de carbono de una mezcla de olefinas e hidrógeno a una temperatura de 10 a 90 °C y una velocidad espacial de hasta 1000 h⁻¹ con un catalizador de hopcalita. No obstante, las mezclas de óxido de cobre y dióxido de manganeso pueden hidrogenar determinadas olefinas, tales como etileno, volviéndose indeseables para muchos procesos de polimerización.

- 35 La patente de Estados Unidos N.º 5.907.076 comenta un catalizador de óxido de cobre para oxidar hidrógeno y monóxido de carbono presentes en una corriente de hidrocarburos a una temperatura tan baja como 40 °C. Los ejemplos de la patente '076 demuestran una temperatura de oxidación de 104 °C. La patente '076 indica múltiples escenarios de operación. En un escenario, el monóxido de carbono se hace reaccionar con menos de una cantidad estequiométrica de oxígeno, lo cual tiene como resultado un escaso paso de oxígeno a través del lecho de retirada, pero cierto monóxido de carbono pasa a través del lecho de retirada. En una etapa posterior, el monóxido de carbono restante se retira haciendo reaccionar el monóxido de carbono y agua sobre un catalizador separado de
- 40 óxido metálico para formar dióxido de carbono. En otro escenario, la corriente se desprovee de monóxido de carbono por medio de reacción de monóxido de carbono con un catalizador de óxido de cobre con un 100 a un 500 % de la cantidad estequiométrica del oxígeno presente, pero tiene como resultado el paso de oxígeno a través del lecho de retirada.
- 45

- La patente europea 0 966 508 A comenta un proceso que comprende al menos dos etapas para la retirada de impurezas, tales como oxígeno, en una corriente de olefina. La primera etapa muestra la hidrogenación de oxígeno y otras impurezas usando un catalizador de hidrogenación que contiene plata y paladio. La segunda etapa muestra al menos parte del oxígeno residual por medio de oxidación con monóxido de carbono con un catalizador de
- 50 cobre/óxido de cobre. La divulgación muestra que durante la reacción de monóxido de carbono y oxígeno, la temperatura debería ser de al menos 15 °C y preferentemente de 40 °C o más.

La Solicitud de Patente de Estados Unidos N.º. de Publicación 2005/0241478 muestra la adsorción de monóxido de carbono con una composición que contiene cobre, cinc y circonio. La adsorción resulta eficaz a temperatura ambiente, pero parece que la capacidad es reducida.

- 55 La patente de Estados Unidos N.º 4.869.883 emplea un catalizador de óxido de cobre para oxidar monóxido de carbono a una temperatura de 150 a 250 °C.

Otras referencias de antecedentes incluyen las patentes de Estados Unidos Nos. 4.019.879, 4.034.062, 4.034.065, 4.587.114, 4.696.682, 4.917.711, 5.529.763, 6.278.033, 6.987.152; el documento WO 98/41597; CA 2.045.060 y la patente europea 6 62 595 A.

5 El documento US 2006/289024 se refiere a catalizadores para la oxidación a baja temperatura de monóxido de carbono.

Sumario

En el primer aspecto de la presente invención, se proporciona el método de la reivindicación 1.

10 En una clase de realizaciones, la invención proporciona un método para retirar monóxido de carbono de una corriente de polimerización al tiempo que la corriente de alimentación está próxima a temperatura ambiente. En otra clase de realizaciones, la invención también proporciona un método de polimerización, en el que el monóxido de carbono se retira de una corriente de alimentación de polimerización al tiempo que la corriente de alimentación está a temperaturas próximas a temperatura ambiente.

15 Por ejemplo, una clase de realización proporciona un método de retirada de monóxido de carbono a partir de un fluido de alimentación que comprende las etapas de: proporcionar un fluido de alimentación que comprende (i) un monómero de olefina que incluye alquenos sustituidos y no sustituidos que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, y (ii) monóxido de carbono; medir una concentración de oxígeno y una concentración de monóxido de carbono en el fluido de alimentación o en un fluido de reacción; combinar un fluido que contiene oxígeno con el fluido de alimentación para formar el fluido de reacción, en el que la cantidad de fluido que contiene oxígeno combinado con el fluido de alimentación se controla para establecer la relación molar de O_2/CO en el fluido de reacción de más de 0,5:1;

20 y hacer pasar el fluido de reacción sobre un catalizador de óxido de cobre reducido a una temperatura de operación de menos de 40 °C para formar un fluido purificado, en el que el monóxido de carbono y oxígeno presentes en el fluido de reacción se hacen reaccionar en presencia del catalizador de óxido de cobre reducido para formar dióxido de carbono; en el que el catalizador de óxido de cobre reducido comprende óxido de cobre y óxido de cinc; y además comprende hacer pasar el fluido purificado a un reactor de polimerización, en el que la polimerización es un proceso de polimerización en fase gas o suspensión, de alta presión en solución de uno o más monómeros de olefina que tienen de 2 a 30 átomos de carbono.

25 En cualquier realización de la presente memoria, el fluido purificado puede comprender menos de 0,20 ppm en volumen de monóxido de carbono.

30 En una o más realizaciones de la presente memoria, el catalizador de óxido de cobre reducido también retira oxígeno en el fluido de reacción por medio de reacción de oxígeno con cobre reducido de forma tal que el fluido purificado comprenda menos de 0,20 ppm en volumen de oxígeno.

En cualquier realización de la presente memoria, la reacción de oxígeno con monóxido de carbono sobre cobre reducido puede tener lugar en un lecho relleno individual de catalizador de óxido de cobre reducido.

35 En una o más realizaciones de la presente memoria, el fluido purificado puede comprender menos de 0,10 ppm en volumen de monóxido de carbono y menos de 0,10 ppm en volumen de oxígeno.

El catalizador de óxido de cobre reducido comprende óxido de cobre y óxido de cinc.

En una o más realizaciones de la presente memoria, el fluido de alimentación puede ser etileno, propileno o nitrógeno.

40 En una o más realizaciones de la presente memoria, la relación molar de O_2/CO en el fluido de reacción puede ser igual o mayor que 1:1, 2:1, 3:1 o 3,3:1.

En una o más realizaciones de la presente memoria, una temperatura de operación del fluido de reacción que pasa sobre el catalizador de óxido de cobre reducido es menor de 35 °C, o puede estar entre 0 y 30 °C.

45 En una o más realizaciones de la presente memoria, el fluido de reacción es un gas, y la velocidad espacial del fluido de reacción sobre el catalizador de óxido de cobre reducido está entre 1.000 y 10.000 h^{-1} .

50 En una clase de realizaciones, se proporciona un método de retirada de monóxido de carbono de un fluido de alimentación que comprende las etapas de: proporcionar un fluido de alimentación que comprende monóxido de carbono; combinar un fluido que contiene oxígeno con el fluido de alimentación para formar un fluido de reacción, en el que la cantidad de fluido que contiene oxígeno combinado con el fluido de alimentación se controla en tiempo real para establecer la relación molar de O_2/CO en el fluido de reacción mayor de 0,5:1, hacer pasar el fluido de reacción sobre el catalizador de óxido de cobre reducido a una temperatura de operación menor de 40 °C para formar un fluido purificado, en el que oxígeno y monóxido de carbono presentes en el fluido de reacción se hacen reaccionar en presencia del catalizador de óxido de cobre reducido para formar dióxido de carbono; medir la concentración de

monóxido de carbono en tiempo real en el fluido purificado; y aumentar la cantidad de fluido que contiene oxígeno combinada con el fluido de alimentación en respuesta a un incremento con el tiempo de la concentración de monóxido de carbono en tiempo real medida en el fluido purificado.

5 En otra clase de realizaciones, se proporciona un método para retirar monóxido de carbono de un fluido de alimentación que comprende las etapas de: proporcionar un fluido de alimentación que comprende monóxido de carbono; obtener una temperatura de operación en tiempo real de un fluido de reacción; combinar un fluido que contiene oxígeno con un fluido de alimentación para formar un fluido de reacción, en el que la cantidad de fluido que contiene oxígeno combinada con el fluido de alimentación viene determinada en tiempo real y se controla en tiempo real basándose en la temperatura de operación en tiempo real del fluido de alimentación que pasa sobre el catalizador de óxido de cobre reducido, la concentración de monóxido de carbono especificada en el fluido de alimentación, y el caudal en tiempo real del fluido de reacción sobre el catalizador de óxido de cobre reducido para formar un líquido purificado, en el que el oxígeno y el monóxido de carbono presentes en el fluido de reacción se hacen reaccionar en presencia del catalizador de óxido de cobre reducido para formar dióxido de carbono.

10 La temperatura de operación del fluido de reacción que pasa sobre el catalizador de óxido de cobre es menor de 40 °C.

15 Una clase de realizaciones proporciona un método para retirar monóxido de carbono de un fluido de alimentación que comprende las etapas de: proporcionar un fluido de alimentación que comprende monóxido de carbono y oxígeno; medir una concentración de oxígeno y una concentración de monóxido de carbono en el fluido de alimentación en tiempo real; hacer pasar el fluido de alimentación sobre un catalizador de óxido de cobre reducido para formar un fluido purificado, en el que oxígeno y monóxido de carbono presentes en el fluido de alimentación se hacen reaccionar en presencia del catalizador de óxido de cobre reducido para formar dióxido de carbono; y controlar la temperatura de operación en tiempo real del fluido de alimentación que pasa sobre el catalizador de óxido de cobre reducido en una temperatura de operación preferida y en el que la temperatura de operación preferida viene determinada en base a una relación molar en tiempo real de O_2/CO en el fluido de alimentación.

20 En una realización, la temperatura de operación preferida viene determinada en base a la relación molar en tiempo real de O_2/CO en el fluido de alimentación, y el caudal en tiempo real del fluido de alimentación sobre el catalizador de óxido de cobre reducido.

25 En otra realización, el catalizador de óxido de cobre reducido también retira oxígeno del fluido de alimentación haciendo reaccionar oxígeno con el catalizador de óxido de cobre reducido de forma tal que el fluido purificado comprenda menos de 0,20 ppm en volumen de oxígeno, y en el que las reacciones de oxígeno (O_2) con monóxido de carbono y cobre reducido tengan lugar en un lecho relleno de catalizador de óxido de cobre reducido.

30 En otra realización, el fluido de alimentación es un gas, y la velocidad espacial del fluido de alimentación sobre el catalizador de óxido de cobre reducido está entre 1.000 y 10.000 h^{-1} .

35 En una o más realizaciones, la temperatura de operación preferida viene determinada en base a la relación molar en tiempo real de O_2/CO en el fluido de alimentación, y un caudal en tiempo real de fluido de reacción sobre el catalizador de óxido de cobre reducido.

En una o más realizaciones, la relación molar de O_2/CO en el fluido de alimentación es igual o mayor de 0,5:1, 1:1, 2:1, 3:1 o 3,3:1.

40 Otras clase de realizaciones proporciona un método para la polimerización de olefinas que comprende: proporcionar un fluido de alimentación que comprende más de 0,2 ppm en volumen de monóxido de carbono; medir una concentración de oxígeno y una concentración de monóxido de carbono en el fluido de alimentación; combinar un fluido que contiene oxígeno con el fluido de alimentación para formar un fluido de reacción, en el que la cantidad de fluido que contiene oxígeno combinada con el fluido de alimentación se controla para establecer una relación molar de O_2/CO en el fluido de reacción mayor de 0,5:1; hacer pasar el fluido de reacción sobre un catalizador de óxido de cobre reducido a una temperatura de operación menor de 40 °C para formar un fluido purificado, en el que el catalizador de óxido de cobre reducido comprende óxido de cobre y óxido de cinc, en el que el oxígeno y el monóxido de carbono presentes en el fluido de reacción se hacen reaccionar en presencia del catalizador de óxido de cobre reducido para formar dióxido de carbono, y en el que el fluido purificado comprende menos de 0,2 ppm en volumen de monóxido de carbono; y hacer pasar el fluido purificado a un reactor de polimerización.

50 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un dibujo esquemático de una sección de purificación a modo de ejemplo de un sistema de reactor de polimerización.

La Figura 2 es un gráfico que muestra la correlación de temperatura y relación de O_2/CO necesaria en el fluido de reacción para retirar el monóxido de carbono en el fluido de alimentación para determinadas realizaciones.

55 La Figura 3 es un gráfico de los resultados experimentales que muestra la fracción de monóxido de carbono retirada

del fluido de alimentación a diversas relaciones de O_2/CO en el fluido de reacción y las velocidades espaciales a través del lecho relleno.

La Figura 4 es una gráfico que muestra los resultados experimentales que muestran monóxido de carbono, oxígeno, y dióxido de carbono en el fluido de reacción y monóxido de carbono y dióxido de carbono en el fluido purificado.

5 Descripción detallada

Antes de divulgar y describir los presentes métodos, se comprende que a menos que se indique lo contrario, la presente invención no se limita a los compuestos, componentes, composiciones, reaccionantes, condiciones de reacción, estructuras específicas o similares, como tal pueden variar, a menos que se especifique lo contrario. También se comprende que la terminología usada en la presente memoria es con fines de descripción de las realizaciones particulares y no se pretende que sea limitante.

También debe apreciarse que, tal y como se usa en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas en singular “un”, “una”, “el” y “la” incluyen referentes en plural a menos que se especifique lo contrario.

Generalmente, las realizaciones divulgadas en la presente memoria se refieren a un método para retirar monóxido de carbono de una corriente de alimentación a un proceso de polimerización, y a un método de polimerización de olefinas en el que se retira monóxido de carbono a partir de una corriente de alimentación a un proceso de polimerización. Más específicamente, las realizaciones divulgadas en la presente memoria se refieren a un método para retirar monóxido de carbono de una corriente de alimentación a un proceso de polimerización al tiempo que la corriente de alimentación está próxima a temperatura ambiente. Las realizaciones de la presente memoria además se refieren a la retirada de monóxido de carbono y oxígeno de una corriente de alimentación de polimerización al tiempo que la corriente de alimentación se encuentra próxima a temperatura ambiente.

El término “impurezas”, tal y como se usa en la presente memoria, se refiere a un componente o compuesto que reduce la actividad de un catalizador de polimerización o afecta negativamente a la operabilidad del proceso de polimerización de olefinas. Las impurezas ilustrativas incluyen, pero sin limitarse a, oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrocarburos que tienen grupos funcionales que contienen oxígeno tales como alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos orgánicos, algunos ésteres y peróxidos, agua, compuestos que contienen azufre, y arsina. Los compuestos que contienen azufre ilustrativos incluyen, pero no de forma limitativa, ácido sulfhídrico, sulfuro de carbonilo, y mercaptanos que tienen la fórmula general $R-SH$ en la que R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

La expresión “fluido de alimentación” se usa en la presente memoria para hacer referencia a materias primas, ya sea en fase líquida o gas, usadas en un proceso de polimerización que produce un producto polimérico. El fluido de alimentación puede ser cualquier monómero de olefina que incluya alquenos sustituidos o no sustituidos que tienen de dos a 10 átomos de carbono, tal como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, estireno y sus derivados y sus mezclas.

Los alquenos no reactivos incluyen, no de forma limitativa, propano, butano, isobutano, pentano, isopentano, hexano, sus isómeros y sus derivados.

La expresión “lecho relleno”, tal y como se usa en la presente memoria, se refiere a un lecho de material para la retirada de impurezas (es decir, “material de purificación”) que se fija dentro de un recipiente. Un lecho relleno puede comprender uno o más catalizadores, absorbentes, adsorbentes, reaccionantes y cualquiera de sus combinaciones. Cada lecho relleno puede estar contenido en un recipiente individual, tal como un recipiente de presión regulada vertical, o se puede separar entre dos o más recipientes contiguos. La expresión “lecho relleno individual” se refiere a un lecho contiguo de un material de purificación en un lecho relleno. En otras palabras, el fluido de alimentación únicamente pasa a través del material de purificación en una etapa en una serie de etapas de purificación. La expresión “lecho relleno individual” también incluye dos o más lechos rellenos del mismo material de purificación dispuesto en paralelo.

La expresión “velocidad espacial” (SV) tal y como se usa en la presente memoria se refiere al caudal volumétrico de un fluido a través de un lecho relleno. Todos los valores de SV en la presente memoria se expresan en h^{-1} (inverso de hora).

La expresión “temperatura ambiente”, tal y como se usa en la presente memoria se refiere a la temperatura del entorno en el que tiene lugar cualquier evento físico o químico, a menos que se especifique lo contrario. El término “en” o “cerca” o la expresión “temperatura ambiente”, tal y como se usan en la presente memoria, se refieren a la temperatura del entorno en la que cualquier evento físico o químico tiene lugar más o menos diez grados, alternativamente, cinco grados, alternativamente, tres grados, alternativamente dos grados y alternativamente, un grado, a menos que se especifique lo contrario.

Todas las concentraciones expresadas en la presente memoria son concentraciones en términos de partes por millón en volumen, a menos que se especifique lo contrario.

Sorprendentemente, se ha descubierto que el monóxido de carbono se puede retirar de una corriente de alimentación de polimerización al tiempo que la corriente de alimentación está a temperaturas de menos de 40 °C, haciendo pasar la corriente de alimentación sobre un catalizador de óxido de cobre reducido en presencia de una relación más que estequiométrica de oxígeno con respecto a monóxido de carbono. Particularmente sorprendente, es el descubrimiento de que el monóxido de carbono se puede retirar a niveles de menos de 0,2 ppm en volumen a temperaturas de menos de 40 °C manteniendo la relación de O₂/CO en el fluido de alimentación de más de 0,5:1.

En referencia a la Figura 1, una clase de realizaciones están destinadas a un método de retirada de monóxido de carbono a partir de un fluido de alimentación por medio de: proporcionar un fluido de alimentación 101 que comprende monóxido de carbono; medir la concentración de oxígeno y la concentración de monóxido de carbono en el fluido de alimentación 101; combinar un fluido que contiene oxígeno 103 con el fluido de alimentación 101 para formar un fluido de reacción 105 en el que la cantidad de fluido que contiene oxígeno 103 combinada con el fluido de alimentación 101 se controla para establecer una relación molar de O₂/CO en el fluido de reacción 105 mayor de 0,5:1, y hacer pasar el fluido de reacción 105 sobre un catalizador de óxido de cobre reducido a una temperatura de operación menor de 40 °C para formar un líquido purificado 107, en el que el oxígeno y el monóxido de carbono presentes en el fluido de reacción 105 se hacen reaccionar en presencia de un catalizador de óxido de cobre reducido para formar dióxido de carbono.

Retirando el monóxido de carbono a temperaturas próximas a temperatura ambiente, se llevan a cabo ahorros significativos en cuanto a energía y inversión. Por ejemplo, se puede eliminar un pre-calentador 109 y un pos-enfriador 111 reduciendo tanto los costes de inversión como los costes de operación. Además, la presente invención proporciona un método para retirar tanto monóxido de carbono como oxígeno en el mismo lecho de catalizador, reduciendo además los costes de inversión y operación. En cualquier realización, la presente invención proporciona un método para retirar monóxido de carbono de un fluido de alimentación 101 que comprende monóxido de carbono a temperaturas menores de 40 °C. En otras realizaciones, el monóxido de carbono se puede retirar a temperaturas menores de 35 °C, menores de 30 °C, o a temperaturas entre 0 y 40 °C. En otras realizaciones, el monóxido de carbono se puede retirar a temperaturas entre 0 y 30 °C.

La Figura 1 muestra esquemáticamente una sección de purificación 113 a modo de ejemplo para retirar las impurezas de acuerdo con las realizaciones descritas en la presente memoria. La sección de purificación 113 retira una o más impurezas de un fluido de alimentación 101 antes de que el fluido de alimentación 101 pase a un proceso de polimerización. La sección de purificación 113 puede incluir uno o más recipientes que contienen cada uno de ellos uno o más lechos rellenos de material de purificación para la retirada de impurezas. Como se muestra la Figura 1, la sección de purificación 113 puede incluir un primer lecho relleno 115 para la retirada de una o más impurezas y un segundo lecho relleno 117a, b para retirar una o más impurezas no retiradas en el primer lecho relleno 115.

El fluido de alimentación 101 puede incluir monóxido de carbono y una o más impurezas adicionales, tales como oxígeno y agua por ejemplo, en una cantidad que supera el nivel de tolerancia del catalizador de polimerización. El monóxido de carbono y otras impurezas se retiran en la sección de purificación 113. Por ejemplo, el fluido de alimentación 101 puede comprender más de 0,2 ppm en volumen (ppmv) de monóxido de carbono, 0,1 ppm en volumen (ppmv) de oxígeno y 0,3 ppmv de agua. En una o más realizaciones, el fluido de alimentación 101 puede incluir más de 1,0 ppm en volumen (ppmv) de monóxido de carbono, 0,5 ppm en volumen (ppmv) de oxígeno y 0,5 ppmv de agua. En otras realizaciones, el fluido de alimentación 101 puede incluir de 0,2 ppmv a 10 ppmv de monóxido de carbono, de 0,1 ppmv a 10 ppmv de oxígeno, y de 0,3 ppmv a 10 ppmv de agua.

La cantidad de oxígeno, si la hubiera, y la cantidad de monóxido de carbono en el fluido de alimentación 101 o en el fluido de reacción 105 pueden medirse, por ejemplo, en tiempo real por medio de un analizador 119 de pureza de alimentación en línea, antes de que el fluido de alimentación 101 o el fluido de reacción 105 entren en contacto con el primer lecho relleno 115 (analizador mostrado en la Figura 1 que toma muestra del fluido de alimentación). El analizador 119 de pureza de alimentación en línea puede ser cualquier analizador o combinación de más de un analizador con capacidad para medir oxígeno y monóxido de carbono en niveles que se pueden encontrar en el fluido de alimentación 101. Por ejemplo, el análisis del monóxido de carbono en el fluido de alimentación 101 se puede llevar a cabo de forma periódica, por ejemplo cada 2 a 15 minutos, usando un cromatógrafo de gases con detector de ionización por llama y dispositivo de metanación. Los ejemplos de analizadores para el análisis de oxígeno en el fluido de alimentación 101 incluyen Delta F NANO Trace II y Teledyne Ultra Trace 3000, que tienen la capacidad de medir por debajo de 0,001 ppmv de oxígeno en la fase gas, y se encuentran comercialmente disponibles.

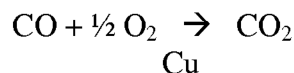
En algunas realizaciones de la invención, se puede combinar un fluido que contiene oxígeno 103 con el fluido de alimentación 101 para formar un fluido de reacción 105 con oxígeno suficiente presente como se requiere por parte de la invención. El fluido que contiene oxígeno 103 se puede combinar con el fluido de alimentación 101 para formar un fluido de reacción 105 aguas arriba del primer lecho relleno 115. Alternativamente, el fluido que contiene oxígeno 103 puede introducirse en la zona de reacción del lecho relleno por medio de uno o una pluralidad de puntos de inyección de oxígeno (no mostrados) ubicados dentro de la zona de reacción. El fluido que contiene oxígeno 103 puede ser oxígeno o un fluido que contiene oxígeno 103 que sea compatible con el proceso.

En algunas realizaciones, la cantidad de fluido que contiene oxígeno 103 combinado con el fluido de alimentación

101 se puede controlar por medio del seguimiento del flujo de fluido que contiene oxígeno 103. El flujo deseado de fluido que contiene oxígeno 103 se puede determinar primero midiendo el caudal de fluido de alimentación 101, haciendo reaccionar el fluido 105, el fluido purificado 107 o una alimentación de polimerización 121 (con la condición de que la corriente seleccionada refleje el caudal de fluido de reacción 105 a través del primer lecho relleno 115), usando después las mediciones de la concentración de oxígeno y monóxido de carbono en el fluido de alimentación 101 o el fluido de reacción 105 para determinar la relación molar O_2/CO aguas arriba del punto donde se añade el fluido que contiene oxígeno 103. El caudal de fluido que contiene oxígeno 103 a añadir para lograr la relación de O_2/CO deseada en el fluido de reacción 105 se puede determinar con posterioridad. En una clase de realizaciones alternativas, se pueden medir las concentraciones de oxígeno y monóxido de carbono aguas abajo. Un medio de adición de una pequeña cantidad de oxígeno al fluido de alimentación 101 es por medio de alimentación de aire de instrumento seco introducido a presión suficiente. Puede ser necesaria una válvula 123 de control de flujo, lógica para controlar la cantidad de flujo de aire y el equipo con seguridad apropiada. En cualquier realización, la relación molar de O_2/CO en el fluido de reacción 105 puede ser mayor que la cantidad estequiométrica necesaria para hacer reaccionar monóxido de carbono y oxígeno para formar dióxido de carbono, una relación de O_2/CO de 0,5:1.

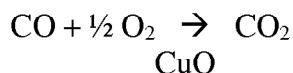
El fluido de reacción 105 se puede hacer pasar después sobre un catalizador de óxido de cobre reducido en el primer lecho relleno 115 a una temperatura de operación menor de 40 °C para formar un fluido purificado 107. El oxígeno y monóxido de carbono presentes en el fluido de reacción 105 se hacen reaccionar en presencia del catalizador de óxido de cobre reducido para formar dióxido de carbono. En otras realizaciones, el fluido de reacción 105 se puede hacer pasar sobre el catalizador de óxido de cobre reducido a una temperatura de operación menor de 35 °C, menor de 30 °C. En otras realizaciones, el fluido de reacción 105 se hace pasar sobre un catalizador de óxido de cobre reducido a una temperatura de operación entre 0 y 30 °C.

El oxígeno y monóxido de carbono en el primer fluido de reacción 105 pueden reaccionar en presencia del catalizador de óxido de cobre reducido en el primer lecho 115 para formar dióxido de carbono, retirando de este modo oxígeno y monóxido de carbono del fluido de reacción 105 para formar el fluido purificado 107 que abandona el primer lecho relleno 115. Sin pretender quedar ligado a teoría particular alguna, se piensa que puede tener lugar la siguiente reacción:



[Ecuación 1]

Se piensa que con tal de que cobre metálico esté presente, y oxígeno esté presente, puede tener lugar esta oxidación catalizada. Previamente se pensaba que el componente catalítico para la reacción de la Ecuación 1 era óxido de cobre (CuO).



[Ecuación 2]

Además, se pensó que la reacción catalizada de la Ecuación 2 requiere temperaturas bastante por encima de temperatura ambiente para que se produzca la iniciación.

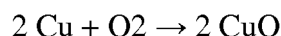
Como se ha comentado anteriormente, una revisión en Katz, Morris, "Heterogeneous Oxidation of Carbon Monoxide" en *Advances in Catalysis*, Vol V, p. 177 (1953) indica que la oxidación de monóxido de carbono por óxido de cobre, como se muestra en la Ecuación 2, puede no dar comienzo hasta 200 °C. Esto es porque la conversión de monóxido de carbono en dióxido de carbono haciendo reaccionar cobre de acuerdo con la Ecuación 1 a temperaturas menores de 40 °C resulta sorprendente. De este modo, en cualquier realización de la presente invención, el catalizador de óxido de cobre reducido puede comprender un catalizador de óxido de cobre que está al menos parcialmente reducido a cobre. El catalizador de óxido de cobre comprende uno o más metales sobre un soporte de óxido metálico. Los metales incluyen cobre y otros metales y/o óxidos de otros metales tales como cinc, paladio, platino, oro y plata, como se describe en la patente de Estados Unidos N.º 6.278.033. El catalizador de cobre comprende óxido de cobre y óxido de cinc. En cualquier realización, el catalizador de óxido de cobre puede ser un catalizador UT-2000, que se puede obtener a partir de Univation Technologies, LLC. Otros catalizadores de óxido de cobre ilustrativos incluyen catalizadores PolyMax 301 y PolyMax 302, que se encuentran comercialmente disponibles en Sud-Chemie AG. Los catalizadores de óxido de cobre se pueden reducir por medio de tratamiento del catalizador de óxido de cobre con hidrógeno a temperaturas elevadas tras colocación en el lecho relleno usando procedimientos conocidos en la técnica.

En cualquier realización, el primer lecho relleno 115 puede además incluir cualquier material adicional.

El fluido purificado 107 que abandona el primer lecho relleno 115 tiene la mayoría, si no esencialmente todo, del monóxido de carbono susceptible de medición retirado. En cualquier realización, el fluido purificado 107 puede

comprender menos de 0,20 ppmv de monóxido de carbono. En otras realizaciones, el fluido purificado 107 puede comprender menos de 0,10 ppmv de monóxido de carbono, o puede estar ausente de cualquier nivel de monóxido de carbono susceptible de medición.

- 5 En una o más realizaciones de la presente memoria, el catalizador de óxido de cobre reducido también puede retirar oxígeno del fluido de reacción 105 por medio de reacción de oxígeno con el catalizador de óxido de cobre reducido. El oxígeno puede combinarse con el óxido de cobre reducido para formar óxido de cobre como se muestra en la Ecuación 3.



[Ecuación 3]

- 10 Sin pretender quedar ligado a teoría particular alguna, se piensa que monóxido de carbono y oxígeno reaccionan sobre el catalizador de óxido de cobre reducido para retirar el monóxido de carbono por medio de la formación de dióxido de carbono de acuerdo con la Ecuación 1, y el oxígeno reacciona con el catalizador de óxido de cobre reducido para retirar el oxígeno en exceso como se muestra en la Ecuación 3. De este modo, en una o más realizaciones de la presente memoria, oxígeno y monóxido de carbono pueden retirarse en un lecho individual de catalizador de óxido de cobre reducido. El óxido de cobre formado por medio de oxidación del cobre se puede
- 15 posteriormente re-reducir usando una corriente de regeneración que comprende hidrógeno (no mostrada). La corriente de regeneración retira el oxígeno en forma de agua, dejando atrás un metal reducido listo para la retirada adicional de oxígeno. Los detalles adicionales se pueden encontrar en las patentes de Estados Unidos Nos. 6.278.033 y 6.897.152. Esta combinación de retirada de monóxido de carbono y oxígeno permite que exista más oxígeno presente en el fluido de reacción 105 que el necesario estequiométricamente para hacer reaccionar oxígeno y monóxido de carbono, para retirar todo el monóxido de carbono. El resultado neto es que en una o más realizaciones de la presente memoria, el fluido purificado 107 puede comprender menos de 0,20 ppmv de oxígeno, menos de 0,10 ppmv de oxígeno, o puede estar ausente cualquier nivel de oxígeno susceptible de medición. Además, el oxígeno puede retirarse por medio del mismo catalizador que el monóxido de carbono, por ejemplo en el mismo lecho de catalizador, en las mismas condiciones, dando como resultado un efluente que comprende menos
- 20 de 0,2 ppm en volumen de oxígeno, y menos de 0,2 ppm en volumen de monóxido de carbono. En algunas realizaciones, el fluido purificado 107 puede comprender menos de 0,10 ppm de oxígeno, y menos de 0,10 ppmv de monóxido de carbono.

- Otra clase de realizaciones proporciona un método para retirar monóxido de carbono de un fluido de alimentación 101 que comprende las etapas de: proporcionar un fluido de alimentación 101 que comprende monóxido de
- 30 carbono; combinar un fluido que contiene oxígeno 103 con el fluido de alimentación 101 para formar un fluido de reacción 105, en el que la cantidad de fluido que contiene oxígeno 103 combinado con el fluido de alimentación 101 se controla en tiempo real para establecer una relación molar de O_2/CO en el fluido de reacción 105 mayor de 0,5:1; hacer pasar el fluido de reacción 105 sobre el catalizador de óxido de cobre reducido a una temperatura de operación menor de 40 °C para formar un fluido purificado 107, en el que el oxígeno y el monóxido de carbono
- 35 presentes en el fluido de reacción 105 se hacen reaccionar en presencia del catalizador de óxido de cobre reducido para formar dióxido de carbono; medir la concentración de monóxido de carbono en tiempo real en el fluido purificado 107; y aumentar la cantidad de fluido 103 que contiene oxígeno combinado con el fluido de alimentación 101 en respuesta a un incremento con el tiempo de la concentración de monóxido de carbono en tiempo real medida en el fluido purificado 107. En esta realización, la concentración de monóxido de carbono en tiempo real en el fluido purificado 107 se puede medir en tiempo real por medio de un analizador 125 de fluido de lecho purificado en línea para determinar cuánto, si es que existe algo, de monóxido de carbono procede del primer lecho relleno 115. El analizador 125 de fluido de alimentación purificado puede ser cualquier analizador de impurezas o combinación de analizadores de impurezas con capacidad de medir oxígeno y monóxido de carbono a niveles que pueden encontrarse en el fluido purificado 107. Si este análisis muestra que monóxido de carbono está presente, o muestra
- 40 que el monóxido de carbono aumenta con el tiempo en el fluido purificado 107, entonces la cantidad de fluido 103 que contiene oxígeno que se combina con el fluido de alimentación 101 puede aumentarse para aumentar la relación O_2/CO en el fluido de reacción 105, y de este modo la retirada de monóxido de carbono en el primer lecho relleno 115. El resultado es que el nivel de monóxido de carbono que pasa a través del primer lecho relleno 115 disminuye. En este método, puede resultar deseable reducir el flujo de fluido 103 que contiene oxígeno
- 45 periódicamente para determinar si vuelve el monóxido de carbono en el fluido purificado 107.

- Se comprobó que la reacción de monóxido de carbono con oxígeno transcurre de forma adicional aumentando la relación O_2/CO en el fluido de reacción 105 por encima de los niveles estequiométricos, es decir, por encima de 0,5:1. Además, el exceso de oxígeno, por ejemplo, las relaciones de O_2/CO mayores de 1:1, 2:1, 3:1 o 3,3:1 mejoran la retirada de monóxido de carbono del fluido de reacción 105. Además, la reacción de monóxido de carbono con oxígeno transcurre de forma adicional hasta completarse a una temperatura más elevada y una velocidad espacial
- 55 más baja. Un modelo empírico para cuantificar estas relaciones es:

$$\text{Fracción de CO retirado} = 1 - e^{[-2,261 - 0,066 * (\text{O}_2/\text{CO})_{\text{in}} - 0,032 * T + 0,00065 * \text{SV} - 0,14 * (\text{CO})_{\text{in}}]}$$

[Ecuación 4]

en la que T es la temperatura en $^{\circ}\text{C}$, SV es la velocidad espacial expresada en h^{-1} (inverso de la hora), $(\text{O}_2/\text{CO})_{\text{in}}$ es la relación molar de oxígeno con respecto a monóxido de carbono en el fluido de reacción 105, y $(\text{CO})_{\text{in}}$ es la concentración de monóxido de carbono en el fluido de reacción 105 expresada en unidades de ppm en volumen. En algunas realizaciones, $(\text{CO})_{\text{in}}$ también puede ser la concentración de monóxido de carbono en el fluido de alimentación 101 expresada en unidades de ppm en volumen, aunque esto introduce un error muy pequeño en los resultados. La velocidad espacial es el caudal volumétrico de gas a 1 atmósfera y 21°C dividido entre el volumen de lecho relleno. Se puede usar la Ecuación 4 para predecir las condiciones de proceso necesarias para conseguir los niveles de pureza deseados en el fluido purificado 107. Un ejemplo de cómo se determina la fracción de retirada de CO es como se muestra a continuación: se puede asumir un fluido de alimentación 101 que contiene monóxido de carbono en el límite de una especificación de etileno normal de 5 ppm. Asumiendo una concentración objetivo de monóxido de carbono en el etileno purificado menor de aproximadamente 0,2 ppmv, la fracción de monóxido de carbono a retirar es de $1 - 0,2/5 = 0,96$.

Las combinaciones de temperatura y relación de O_2/CO necesarias para lograr una retirada de monóxido de carbono del fluido de alimentación que contiene 5 ppmv de monóxido de carbono en el fluido de alimentación y menos de 0,2 ppmv de monóxido de carbono en el fluido purificado se muestran en la Figura 2. En la Figura 2, se asume que el fluido de alimentación, por ejemplo etileno, comprende aproximadamente 5 ppmv de monóxido de carbono, y el monóxido de carbono del fluido purificado está seleccionado para que sea menor de 0,2 ppmv. Las combinaciones de temperatura y relación de O_2/CO necesarias para lograr este nivel (96 %) de retirada de monóxido de carbono se muestran en la Figura 2 para velocidades espaciales de 4000 y 2000 h^{-1} .

De este modo, el monóxido de carbono en el fluido de alimentación se puede retirar de forma eficaz, por ejemplo una retirada de un 96 %, a una temperatura tan baja como 0°C a una velocidad espacial elevada si está presente suficiente oxígeno en el fluido de reacción, por ejemplo, una relación de O_2/CO en el fluido de reacción mayor que 3:1 o incluso 3,3:1. A una temperatura de operación de 20°C o más, se requiere una relación de O_2/CO de no más de 2,6. Si se diseñan el primer lecho relleno de manera que la velocidad espacial no sea mayor de 2000 h^{-1} , entonces la relación de O_2/CO no tiene que superar 1,1 a 20°C . De este modo, en cualesquiera realizaciones, la relación molar de O_2/CO en el fluido de reacción puede ser mayor de 1:1, 2:1, 3:1 o 3,3:1. Además, en una o más realizaciones, el fluido de reacción es un gas, y la velocidad espacial del fluido de reacción sobre el catalizador de óxido de cobre reducido está entre 1000 y 10000 h^{-1} .

Dadas las correlaciones descritas anteriormente, y en referencia de nuevo a la Figura 1, en una clase de realizaciones, se proporciona un método para retirar monóxido de carbono de un fluido de alimentación 101 que comprende las etapas de: proporcionar un fluido de alimentación 101 que comprende monóxido de carbono; obtener una temperatura de operación en tiempo real de un fluido de reacción 105; combinar un fluido 103 que contiene oxígeno con el fluido de alimentación 101 para formar un fluido de reacción 105, en el que la cantidad de fluido 103 que contiene oxígeno combinado con el fluido de alimentación 101 viene determinada en tiempo real y se controla en tiempo real en base a la temperatura de operación en tiempo real del fluido de reacción 105 que pasa sobre el catalizador de óxido de cobre reducido, una concentración de monóxido de carbono especificada en el fluido de alimentación 101, y un caudal en tiempo real de fluido de reacción 105 sobre el catalizador de óxido de cobre reducido; y hacer pasar el fluido de reacción 105 sobre el catalizador de óxido de cobre reducido para formar un fluido purificado 107, en el que el oxígeno y el monóxido de carbono presentes en el fluido de reacción 105 se hacen reaccionar en presencia del catalizador de óxido de cobre reducido para formar dióxido de carbono. En esta clase de realizaciones, la concentración de monóxido de carbono en el fluido de alimentación 101 se asume que está en un cierto nivel específico, por ejemplo, en base a las especificaciones del fluido de alimentación 101, los datos históricos, las mediciones fuera de línea u otro método. Después, se usa el nivel de monóxido de carbono especificado en combinación con la temperatura de operación en tiempo real del fluido de reacción 105 y la velocidad espacial a través del lecho de catalizador para determinar la cantidad de oxígeno que se debería alimentar en el fluido de alimentación 101. En una o más realizaciones, la cantidad óptima de fluido 103 que contiene oxígeno a añadir al fluido de alimentación 101 se calcula por medio de la Ecuación 4.

Otra clase de realizaciones proporciona un método para la polimerización de olefinas que comprende: proporcionar un fluido de alimentación 101 que comprende más de 0,2 ppm en volumen de monóxido de carbono; medir una concentración de oxígeno y una concentración de monóxido de carbono en el fluido de alimentación 101; combinar un fluido 103 que contiene oxígeno con el fluido de alimentación 101 para formar un fluido de reacción 105, en el que se controla una cantidad de fluido 103 que contiene oxígeno con el fluido de alimentación 101 para establecer una relación molar de O_2/CO en el fluido de reacción de 105 mayor de 0,5:1; hacer pasar el fluido de reacción 105 sobre un catalizador de óxido de cobre reducido a una temperatura de operación menor de 40°C para formar un fluido purificado 107, en el que el catalizador de óxido de cobre reducido comprende óxido de cobre y óxido de cinc, en el que oxígeno y monóxido de carbono presentes en el fluido de reacción 105 se hacen reaccionar en presencia del catalizador de óxido de cobre reducido para formar dióxido de carbono, y en el que el fluido purificado 107 comprende menos de 0,2 ppm en volumen de monóxido de carbono; y hacer pasar el fluido purificado 107 a un reactor de polimerización. En una o más realizaciones, el catalizador de óxido de cobre reducido retira oxígeno del fluido de reacción 105 haciendo reaccionar oxígeno con el catalizador de óxido de cobre reducido de manera que el fluido purificado 107 comprenda menos de 0,10 ppm en volumen de oxígeno, y en el que las reacciones de O_2 con CO y cobre tengan lugar en un lecho relleno individual de catalizador de óxido de cobre reducido.

Otra clase de realizaciones proporciona un método para retirar monóxido de carbono de un fluido de alimentación 101 que comprende las etapas de: proporcionar un fluido de alimentación 101 que comprende monóxido de carbono y oxígeno; medir una concentración de oxígeno y una concentración de monóxido de carbono en el fluido de combustible 101 en tiempo real; hacer pasar un fluido de alimentación 101 sobre un catalizador de óxido de cobre reducido para formar un fluido purificado 107, en el que oxígeno y monóxido de carbono presentes en el fluido de alimentación 101 se hacen reaccionar en presencia del catalizador de óxido de cobre reducido para formar dióxido de carbono; y controlar la temperatura de operación en tiempo real del fluido de alimentación 101 haciendo pasar sobre el catalizador de óxido de cobre reducido a una temperatura de operación preferida; y en el que la temperatura de operación preferida se determina en base a la relación molar en tiempo real de O_2/CO en el fluido de alimentación 101 y sobre un caudal en tiempo real del fluido de alimentación 101 sobre el catalizador de óxido de cobre reducido. En esta clase de realizaciones, puede ocurrir que no sea necesario añadir un fluido 103 que contiene oxígeno al fluido de alimentación 101 con tal de que la relación de O_2/CO sea de al menos un valor estequiométrico. Este método permite la variación de la temperatura del fluido de alimentación 101 (en este caso el fluido de alimentación 101 es también el fluido de reacción 105 comentado anteriormente en la presente memoria) en base a la cantidad de monóxido de carbono y oxígeno normalmente presentes en el fluido de alimentación 101. Esto permite minimizar la cantidad de calentamiento del fluido de alimentación 101 en el calentador de alimentación 109 y enfriamiento del fluido purificado 107 en el enfriador de fluido 111, con el fin de ahorrar energía. Las concentraciones de monóxido de carbono y oxígeno en el fluido de alimentación 101 se pueden usar para determinar la temperatura de operación preferida del fluido de alimentación 101, para llevar a cabo la retirada eficaz de monóxido de carbono realmente presente en el fluido de alimentación 101. En una o más realizaciones, la temperatura de operación preferida del fluido de alimentación 101 se puede determinar por medio de la Ecuación 4 proporcionada con anterioridad.

En una o más realizaciones, la temperatura de operación preferida del fluido de alimentación 101 se puede determinar en base a las concentraciones de monóxido de carbono y oxígeno en el fluido de alimentación 101, y el caudal en tiempo real del fluido de alimentación 101 o el fluido de reacción 105 sobre el catalizador de óxido de cobre reducido. En estas realizaciones, se puede usar la correlación descrita en la Ecuación 4 para determinar la temperatura de operación preferida del fluido de alimentación 101.

Sistemas de Polimerización

Las realizaciones de la invención descritas en la presente memoria son apropiadas para su uso en cualquier proceso de polimerización que facilite el contacto del catalizador con un monómero o monómero más comonómero. El sistema de polimerización incluye un proceso en solución, en lecho fluidizado en fase gas, en fase de suspensión, de alta presión o una de sus combinaciones. Una o más realizaciones pueden incluir polimerización en fase de suspensión o en lecho fluidizado en fase gas de una o más olefinas, al menos una de las cuales es etileno o propileno. El proceso en fase gas puede ser un proceso como se describe en las patentes de Estados Unidos Nos. 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.045.922, 5.436.304, 5.453.471, 5.462.999, 5.616.661 o 5.668.228. Los procesos de polimerización, en particular el proceso de lecho fluidizado en fase gas, pueden comprender un fluido de ciclo que comprenda una fase gas y una fase líquida.

El método de la presente invención va destinado a un proceso de polimerización en solución, de alta presión, en suspensión, o en fase gas, de uno o más monómeros de olefina que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 12 átomos de carbono, y más preferentemente de 2 a 8 átomos de carbono. La invención se adapta particularmente bien a la polimerización de dos o más monómeros de olefina de etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metil-penteno-1, hexeno-1, octeno-1 y deceno-1.

En una o más realizaciones, se produce un copolímero de etileno, en el que con etileno, se copolimeriza, por medio de un proceso en fase gas, un comonómero que tiene al menos una alfa-olefina que tiene de 3 a 15 átomos de carbono, de 4 a 12 átomos de carbono, o de 4 a 8 átomos de carbono.

La presión del reactor en el proceso de fase gas puede variar de 690 kPa a 4138 kPa (de 100 psig a 600 psig), de 1379 kPa a 2759 kPa (de 200 psig a 400 psig) o de 1724 kPa a 2414 kPa (de 250 psig a 350 psig).

La temperatura del reactor en el proceso de fase gas durante la etapa de contacto puede variar dentro del intervalo de 30 °C a 120 °C, de 60 °C a 115 °C, de 70 °C a 110 °C o de 70 °C a 95 °C.

Otros procesos en fase gas contemplados por el método de la invención incluyen series de procesos de polimerización de multietapa. También los procesos en fase gas contemplados por la invención incluyen los descritos en las patentes de Estados Unidos Nos. 5.627.242, 5.665.818 y 5.677.375 y las publicaciones europeas EP-A-0 794 200, EP-B1-0 649 992, EP-A- 0 802 202 y EP-B 634 421.

En una o más realizaciones, la invención va destinada a un proceso de polimerización, en particular un proceso en fase gas o en fase de suspensión, para polimerizar propileno solo o con uno o más de otros monómeros incluyendo etileno, y/u otras olefinas que tienen de 4 a 12 átomos de carbono. Los polímeros de polipropileno se pueden producir usando los catalizadores de metaloceno que forman puente como se describe en las patentes de Estados Unidos Nos. 5.296.434 y 5.278.264. Los polímeros basados en propileno que se producen en el método de la invención incluyen polipropileno atáctico, polipropileno isotáctico y polipropileno sindiotáctico. Otros polímeros de

propileno incluyen, copolímeros de impactos o en forma de bloques, aleatorios de propileno.

En una o más realizaciones, la polimerización puede ser polimerización en forma de partículas, o un proceso en suspensión en el que la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la cual el polímero entra en solución. Dicha técnica se conoce bien en la materia, y se describe por ejemplo en la patente de Estados Unidos N°. 3.248.179. Otros procesos en suspensión incluyen los que emplean un reactor de bucle y los que utilizan una pluralidad de reactores agitados en serie, paralelo o sus combinaciones. Los ejemplos no limitantes de los procesos en suspensión incluyen un bucle continuo o procesos de tanque agitados. De igual forma, se describen otros ejemplos de procesos en suspensión en la patente de Estados Unidos N°. 4.613.484 y 5.986.021.

En otras realizaciones, la polimerización puede ser un proceso en solución como se describe en las patentes de Estados Unidos Nos. 4.271.060, 5.001.205, 5.236.998 y 5.589.555 y 5.977.251 y el documento PCT WO 99/32525 y WO 99/40130.

Componentes de Catalizador y Sistemas de Catalizador

Se puede usar cualquier catalizador de polimerización apropiado para su uso en la polimerización de olefinas como proceso de polimerización, incluyendo catalizadores convencionales de metal de transición y catalizadores de metaloceno.

Los catalizadores convencionales de metal de transición son los catalizadores tradicionales Ziegler-Natta y catalizadores de cromo de tipo Phillips bien conocidos en la técnica. Los ejemplos de catalizadores convencionales de metal de transición se comentan en las patentes de Estados Unidos Nos. 4.115.639, 4.077.904, 4.482.687, 4.564.605, 4.721.763, 4.879.359 y 4.960.741. Los compuestos de catalizador convencional de metal que se pueden usar en la presente invención incluyen compuestos de metal de transición de los Grupos III a VIII, preferentemente IVB a VIB de la Tabla Periódica de los Elementos.

Otros compuestos de catalizador convencional de metal de transición y sistemas de catalizador apropiados para su uso en la presente invención se divulgan en las patentes de Estados Unidos Nos. 4.124.532, 4.302.565, 4.302.566 y 5.763.723 y los documentos publicados EP-A2 0 416 815 A2 y EP-A1 0 420 436.

Otros catalizadores pueden incluir catalizadores catiónicos tales como AlCl_3 , vanadio, catalizadores con geometría impedida, cobalto y catalizadores de hierro, todos ellos conocidos en la técnica.

Los compuestos de catalizador de metaloceno y los sistemas de catalizador útiles en la invención pueden incluir los descritos en las patentes de Estados Unidos Nos. 5.064.802, 5.145.819, 5.149.819, 5.243.001, 5.239.022, 5.276.208, 5.296.434, 5.321.106, 5.329.031, 5.304.614, 5.677.401, 5.273.398, 5.753.578, 5.854.363, 5.856.547, 5.858.903, 5.859.158, 5.900.517, 5.939.503 y 5.962.718 y las publicaciones PCT WO 93/08221, WO 93/08199, WO 95/07140, WO 98/11144, WO 98/41530, WO 98/41529, WO 98/46650, WO 99/02540 y WO 99/14221 y los documentos EP-A-0 578 838, EP-A-0 638 595, EP-B-0 513 380, EP-A1-0 816 372, EP-A2-0 839 834, EP-B1-0 632 819, EP-B1-0 739 361, EP-B1-0 748 821 y EP-B1-0 757 996.

Otros compuestos de catalizador de metaloceno útiles en la invención pueden incluir compuestos de metaloceno descritos, por ejemplo, en la publicación PCT del documento WO 92/00333, WO 94/07928, WO 91/04257, WO 94/03506, WO 96/00244, WO 7/15602 y WO 99/20637 y las patentes de Estados Unidos Nos. 5.057.475, 5.096.867, 5.055.438, 5.198.401, 5.227.440, 5.264.405 y el documento EP-A-0 420 436.

Además, los compuestos de catalizador de metaloceno útiles en la invención pueden incluir complejos de Ni^{2+} y Pd^{2+} descritos en los artículos Johnson et al. "New Pd(II)- and Ni(II)- Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and α -Olefins", J. Am. Chem. Soc. (1995) 117, 6414-6415 y Johnson et al. "Copolymerization of Ethylene and Propylene with Functionalized Vinyl Monomers by Palladium (II) Catalysts", J. Am. Chem. Soc. (1996), 118, 267-268 y los documentos WO 96/23010 y WO 99/02472 y las patentes de Estados Unidos Nos. 5.852.145, 5.866.663 y 5.880.241.

Como catalizadores de metaloceno también se incluyen los ligandos basados en diimina de los compuestos de metal del Grupo 8 a 10 divulgados en el documento WO 96/23010 y WO 97/48735 y Gibson et al., Chem. Comm. pp. 849-850 (1998).

Otros catalizadores de metaloceno son los complejos de imido de metal del Grupo 5 y 6 descritos en el documento EP-A-0 816 384 y la patente de Estados Unidos N.º 5.851.945. Además, los catalizadores de metaloceno incluyen compuestos del Grupo 4 de bis(arilamido) con puente descritos por D.H. McConville et al., in Organometallics, 1195, 14, 5478-5480. Además, los compuestos de catalizador de bis(amido) con puente se describen en el documento WO 96/27439. Otros catalizadores de metaloceno se describen como bis(ligandos de nitrógeno hidroxi aromáticos) en la patente de Estados Unidos N.º 5.852.146. Otros catalizadores de metaloceno que contienen uno o más átomos del Grupo 15 incluyen los descritos en el documento WO 98/46651. Otros catalizadores de metaloceno incluyen los catalizadores de metaloceno multinucleares como se describe en el documento WO 99/20665.

También se contempla que los catalizadores de metaloceno descritos anteriormente pueden incluir sus isómeros

estructurales, ópticos o enantioméricos (isómeros meso y racémicos, por ejemplo, véase la patente de Estados Unidos N.º 5.852.143 y sus mezclas).

Ejemplos

Se llevó a cabo el ensayo en un sistema de flujo continuo a través de un lecho relleno de catalizador de óxido de cobre. La columna de ensayo fue un recipiente de diámetro de 5,08 cm (2 pulgadas). Se introdujeron 4195 gramos de UT-2000, óxido de cobre y un catalizador basado en óxido de cinc, creando un lecho relleno de 1,5 metros de largo (5 pies). Se colocaron 15,2 cm (seis pulgadas) de bolas cerámicas por encima y por debajo de UT-2000. El UT-2000 comprendió un 40 % en peso de cobre (como óxido de cobre), óxido de cinc, alúmina y un 2 % en peso de grafito. Las partículas de catalizador fueron comprimidos cilíndricos, de diámetro de 5 mm por 3 mm de espesor con una densidad aparente de 1100-1300 kg/m³ (69-81 libras/pie cúbico). Los huecos del lecho fueron de aproximadamente 43 %. La resistencia a la trituration del catalizador fue de 0,22-0,35 ml/g y el área superficial BET fue de 50-90 m²/g, 85 m²/g normales. El fluido de alimentación fue etileno. Un sistema de control y una bobina de calentamiento permitieron el ajuste de la temperatura de etileno. El análisis de monóxido de carbono y dióxido de carbono en la entrada y salida de la columna se llevaron a cabo cada 12 minutos usando un cromatógrafo de gases con ionización de llama, detector y dispositivo de metanación. El límite de detección inferior fue de 0,15 ppmv. Se midió oxígeno en la entrada de la columna, y de manera intermitente en la salida usando un analizador de oxígeno Delta F NANOTrace.

En todos los ensayos, se calentó un flujo controlado de etileno impurificado hasta la temperatura deseada y se hizo pasar en sentido descendente a través de la columna. Se redujo la presión del etileno que abandonaba la columna y se purgó en antorcha. La presión estuvo dentro del intervalo de 3,29 MPa a 3,78 MPa (de 470 a 540 psig). El etileno impurificado tuvo niveles no detectables de monóxido de carbono y menos de 0,01 ppmv de oxígeno. Por tanto, las cantidades deseadas de estas impurezas se midieron con controladores de flujo másico de Brooks en el interior del etileno antes de la Columna de Ensayo. Los cilindros de gas de un 1 % en volumen de monóxido de carbono en N₂ y un 0,25 % en volumen de oxígeno en N₂ fueron las fuentes de estas alimentaciones.

Antes de los experimentos, el óxido de cobre de UT-2000 se redujo por completo con hidrógeno diluido por medio de: 1) calentamiento del lecho relleno hasta 150 °C haciendo pasar una corriente de nitrógeno caliente a través del lecho relleno; 2) alimentar hidrógeno a una concentración de un 1,5 % en moles en la corriente de nitrógeno hasta hacer pasar una exoterma a través del lecho; 3) aumentar la temperatura hasta 210 °C; y 4) aumentar la concentración de hidrógeno en la corriente de nitrógeno hasta 6 % en moles y continuar la reducción hasta que no exista evidencia de una exoterma.

Las condiciones experimentales para cada ensayo se listan en la Tabla 1 junto con la concentración medida de monóxido de carbono en la salida. Se añadió monóxido de carbono al etileno para simular una corriente de etileno contaminada con monóxido de carbono por medio de adición de una corriente de nitrógeno que comprendía 1,00 por ciento en volumen de monóxido de carbono al fluido de alimentación de etileno aguas arriba del punto de muestra del analizador. Se añadió oxígeno al etileno aguas arriba del punto de muestra del analizador por medio de adición de una corriente de nitrógeno que comprendía 0,25 por ciento en volumen de oxígeno. Las concentraciones listadas en la Tabla 1 se determinaron por medio de análisis de gas.

Dos períodos de experimentos de medición de oxígeno en la salida durante los experimentos confirmaron la retirada de oxígeno a niveles por debajo de detección.

Tabla 1

Retirada de CO por medio de Oxidación sobre UT-2000											
					Entrada					Salida	
Fecha de Ensayo & N.º	Temp. °C	Presión Manom. kg/cm ² (psi)	Flujo C ₂ H ₄ kg/h (lb/h)	Vel. Espacial h ⁻¹	Flujo de O ₂ g/h (lb/h)	Flujo CO g/h (lb/h)	Conc. O ₂ ppmv	Conc. CO ppmv	O ₂ /CO Mol/mol	Conc. CO ppmv	% de CO retirado
23-01-01	35	34,5 (490)	16,59 (36,5)	4292	29,1 (0,064)	7,3 (0,016)	3,33	4,3	0,77	0,80	81
23-01-02	35	34,5 (490)	16,54 (36,4)	4280	58,2 (0,128)	7,3 (0,016)	6,72	4,41	1,52	0,29	93
24-01-01	35	34,5 (490)	16,453 (6,2)	4257	29,1 (0,064)	7,3 (0,016)	3,46	4,48	0,77	0,77	83
24-01-02	16	34,5 (490)	17,733 (9,0)	4586	29,1 (0,064)	7,3 (0,016)	3,23	4,2	0,77	1,36	68
25-01-01	35	34,5 (490)	16,18 (35,6)	4186	58,2 (0,128)	7,3 (0,016)	6,99	4,58	1,53	0,41	91
25-01-02	35	34,5 (490)	16,18 (35,6)	4186	58,2 (0,128)	3,6 (0,008)	7,05	2,24	3,15	< 0,15	100
25-01-03	35	34,5 (490)	16,18 (35,6)	4186	29,1 (0,064)	3,6 (0,008)	3,50	2,24	1,56	0,24	89
26-01-01	25	34,5 (490)	16,18 (35,6)	4186	58,2 (0,128)	3,6 (0,008)	6,83	2,24	3,05	< 0,15	100
26-01-02	25	34,5 (490)	16,45 (36,2)	4257	29,1 (0,064)	3,6 (0,008)	3,43	2,18	1,57	0,29	87
26-01-03	23	38,0 (540)	7,64 (16,8)	1975	29,1 (0,064)	3,6 (0,008)	7,61	4,8	1,59	0,10	98
26-01-04	32	38,0 (540)	7,27 (16,0)	1881	14,5 (0,032)	3,6 (0,008)	3,80	4,9	0,77	< 0,15	100
29-01-01	15	33,2 (472)	18,14 (39,9)	4692	58,2 (0,128)	7,3 (0,016)	6,33	4,04	1,57	0,56	86
29-01-02	14	33,2 (472)	18,45 (40,6)	4774	58,2 (0,128)	3,6 (0,008)	6,36	1,95	3,26	0,15	92
30-01-01	15	33,2 (472)	17,91 (39,4)	4633	14,5 (0,032)	1,8 (0,004)	1,59	0,88	1,80	0,21	76
30-01-02	25	33,2 (472)	16,95 (37,3)	4386	14,5 (0,032)	1,8 (0,004)	1,64	0,89	1,85	0,15	83
30-01-03	15	33,2 (472)	7,59 (16,7)	1964	29,1 (0,064)	3,6 (0,008)	7,34	4,56	1,61	0,23	95
31-01-01	14	33,2 (472)	8,82 (19,4)	2281	29,1 (0,064)	1,8 (0,004)	6,19	1,82	3,40	< 0,15	100
31-01-02	33	37,3 (530)	8,77 (19,3)	2269	7,3 (0,016)	1,8 (0,004)	1,54	1,83	0,84	< 0,15	100
31-01-03	0	37,3 (530)	9,05 (19,9)	2340	7,3 (0,016)	1,8 (0,004)	1,44	1,72	0,84	0,31	82

Los datos resultantes que muestran el porcentaje de CO retirado por el lecho se representan como función de la relación de O₂/CO en la Figura 3. Los datos se representaron para diversas temperaturas de fluido y velocidades

espaciales de flujo de fluido a través del lecho relleno. El diagrama indica claramente que se mejoró la retirada de monóxido de carbono a una relación elevada de O_2/CO , temperatura elevada y menor velocidad espacial. Se retiró monóxido de carbono hasta menos del límite detectable de 0,15 ppmv bajo una diversidad de condiciones de proceso, incluyendo una temperatura menor de 15 °C.

5 Cronología de Ensayo y Observaciones

El ensayo comenzó estableciendo el caudal de etileno de 17,2 kg/h (38 libras/h) a una presión de columna de 3,43 MPa (490 psig) y una temperatura de 36 °C. Las mediciones de las concentraciones de monóxido de carbono y oxígeno en el fluido de reacción y fluido purificado durante el período de ensayo se muestran gráficamente en la Figura 4. La Figura 4 muestra una concentración de monóxido de carbono en el fluido de reacción (CO_{in}) 401, una concentración de oxígeno en el fluido de alimentación (O_{2in}) 403, y una concentración de monóxido de carbono en el fluido purificado (CO_{out}) 405. Todas las concentraciones se representan gráficamente en forma de partes por millón en escala de volumen sobre el eje y con el tiempo en el eje X. Los datos de esta gráfica se recogieron en un período de tiempo de 2,08 días. Se inició un flujo de monóxido de carbono a una tasa para generar 4,0 ppmv de monóxido de carbono en el etileno de entrada. El punto final de monóxido de carbono comenzó 2,5 horas más tarde. Diez y ocho horas después de que el monóxido de carbono entrase por primera vez en la columna, su concentración a la salida fue próxima a 4 ppmv. Estas observaciones mostraron que la capacidad de UT-2000 para la retirada de monóxido de carbono fue mínima cuando no hubo oxígeno presente.

A continuación, se alimentó una tasa para generar 3,0 ppmv en el etileno de entrada. En 30 minutos después de haber sido observado en la entrada, el nivel de monóxido de carbono en la salida comienza a disminuir. De este modo, se estableció claramente el efecto de usar oxígeno para retirar monóxido de carbono. Siguiendo diversos experimentos, se interrumpió de nuevo el oxígeno durante la noche al tiempo que se continuó la alimentación de monóxido de carbono en la columna. De nuevo, la concentración de monóxido de carbono en la salida de la columna aumentó lentamente aproximándose al valor de la concentración de entrada. Dos días de resultados se muestran en la Figura 4, que ilustra el comportamiento de monóxido de carbono a medida que se interrumpió el oxígeno.

25 Efecto de las Variables de Proceso

Los resultados de la Figura 3 muestran que la reacción de monóxido de carbono con oxígeno se acelera por medio de una relación de O_2/CO elevada, temperatura elevada y velocidad espacial menor. Con el fin de cuantificar estos efectos, se desarrolló un modelo empírico, cuyos resultados se presentan en la Ecuación 4.

Usando la correlación de la Ecuación 4, se puede apreciar que monóxido de carbono se puede retirar de manera eficaz a una temperatura tan baja como 0 °C a una velocidad espacial elevada si se añade suficiente oxígeno (O_2/CO mayor de 3:1) o si está presente en el etileno. A una temperatura de operación preferida de 20 °C o más, se requiere una relación de O_2/CO de no más de 2,6. En la purificación, se diseñó el lecho de manera que la velocidad espacial no fuera mayor de 2000 h^{-1} , entonces la relación de O_2/CO no tendría que superar 1,1 a 20 °C.

Las frases, a menos que se especifique lo contrario, “consiste esencialmente en” y “consistir esencialmente en” no excluyen la presencia de otras etapas, elementos o materiales, se mencionen o no en la presente memoria descriptiva, con tal de que las etapas, elementos o materiales no afecten a las características nuevas y básicas de la invención, adicionalmente, no excluyan las impurezas que normalmente se asocian a los elementos y materiales usados.

Para cuestiones de brevedad, únicamente se divulgan determinados intervalos de forma explícita en la presente memoria. No obstante, los intervalos procedentes de cualquier límite inferior se pueden combinar con cualquier límite para citar un intervalo que no se haya citado de forma explícita, así como también, los intervalos procedentes de cualquier límite inferior se puede combinar con otro límite inferior para citar un intervalo que no se haya citado de forma explícita, de la misma forma, los intervalos procedentes de cualquier límite superior se pueden combinar con cualquier otro límite superior para citar un intervalo que no se haya citado de forma explícita. Adicionalmente, dentro del intervalo se incluye cualquier punto o valor individual entre sus puntos finales incluso aunque no se cite de forma explícita. De este modo, cualquier punto o valor individual puede servir como su propio límite inferior o superior combinado con cualquier otro punto o valor individual o cualquier otro límite inferior o superior, para citar un intervalo que no se haya citado de forma explícita.

REIVINDICACIONES

1.-Un método para retirar monóxido de carbono de un fluido de alimentación que comprende las etapas de:

a) proporcionar un fluido de alimentación que comprende (i) un monómero de olefina que incluye alquenos sustituido y no sustituido que tienen de 2 a 10 átomos de carbono,

5 y (ii) monóxido de carbono;

b) medir una concentración de oxígeno y una concentración de monóxido de carbono en el fluido de alimentación o en un fluido de reacción;

10 c) combinar un fluido que contiene oxígeno con el fluido de alimentación para formar el fluido de reacción, en el que la cantidad de fluido que contiene oxígeno combinado con el fluido de alimentación se controla para establecer una relación molar de O_2/CO en el fluido de reacción mayor de 0,5:1; y

15 d) hacer pasar el fluido de reacción sobre un catalizador de óxido de cobre reducido a una temperatura de operación menor de 40 °C para formar un fluido purificado, en el que el oxígeno y el monóxido de carbono presentes en el fluido de reacción se hacen reaccionar en presencia del catalizador de óxido de cobre reducido para formar dióxido de carbono; y en el que el catalizador de óxido de cobre reducido comprende óxido de cobre y óxido de cinc; y

que además comprende hacer pasar el fluido purificado a un reactor de polimerización, en el que la polimerización es un proceso de polimerización en solución, a presión elevada, en fase gas o suspensión, de uno o más monómeros de olefina que tienen de 2 a 30 átomos de carbono.

2.- El método de la reivindicación 1, en el que el método además comprende:

20 e) obtener una temperatura de operación en tiempo real del fluido de reacción; y

f) controlar en tiempo real la cantidad de fluido que contiene oxígeno que se combina con el fluido de alimentación en base a la temperatura de operación en tiempo real del fluido de reacción que pasa sobre el catalizador de óxido de cobre reducido, un caudal en tiempo real del fluido de reacción sobre el catalizador de óxido de cobre reducido y una concentración de monóxido de carbono especificada en el fluido de alimentación.

25 3.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de óxido de cobre reducido también retira oxígeno del fluido de reacción por medio de reacción de oxígeno con el catalizador de óxido de cobre reducido de manera que el fluido purificado comprenda menos de 0,20 ppm en volumen de oxígeno.

4.- El método de la reivindicación 3, en el que las reacciones de oxígeno con monóxido de carbono y cobre reducido tienen lugar en un lecho relleno individual del catalizador de óxido de cobre reducido.

30 5.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación molar O_2/CO en el fluido de reacción es igual o mayor de 1:1, 2:1 o 3:1.

6.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el fluido de reacción es un gas, y la velocidad espacial del fluido de reacción sobre el catalizador de óxido de cobre reducido está entre 1.000 y 10.000 h^{-1} .

35 7.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de operación es menor de 35 °C o está entre 0 y 30 °C.

8.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el fluido purificado comprende menos de 0,20 ppm en volumen de monóxido de carbono.

40 9.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el fluido purificado comprende menos de 0,10 ppm en volumen de monóxido de carbono y menos de 0,10 ppm en volumen de oxígeno.

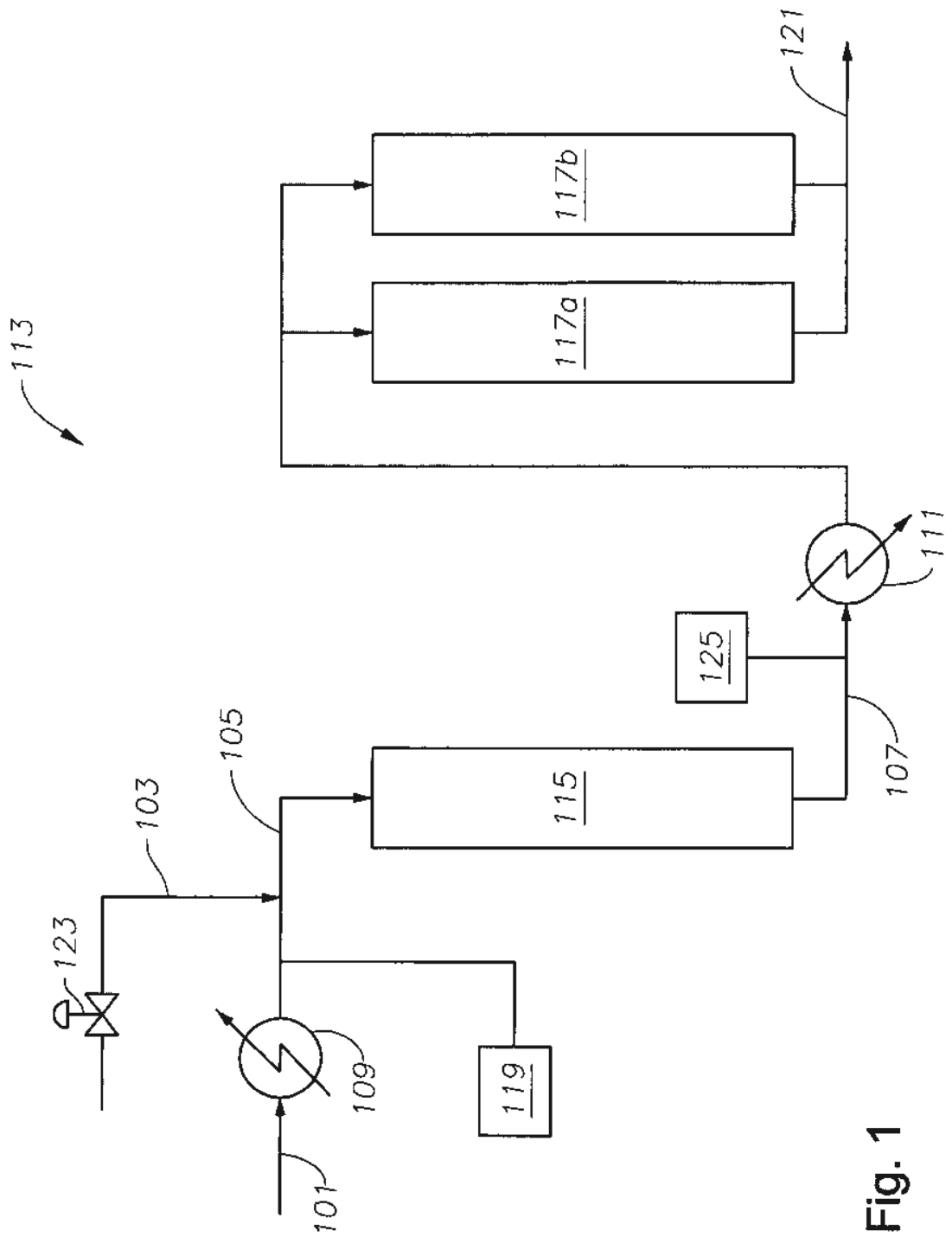


Fig. 1

Fig. 2

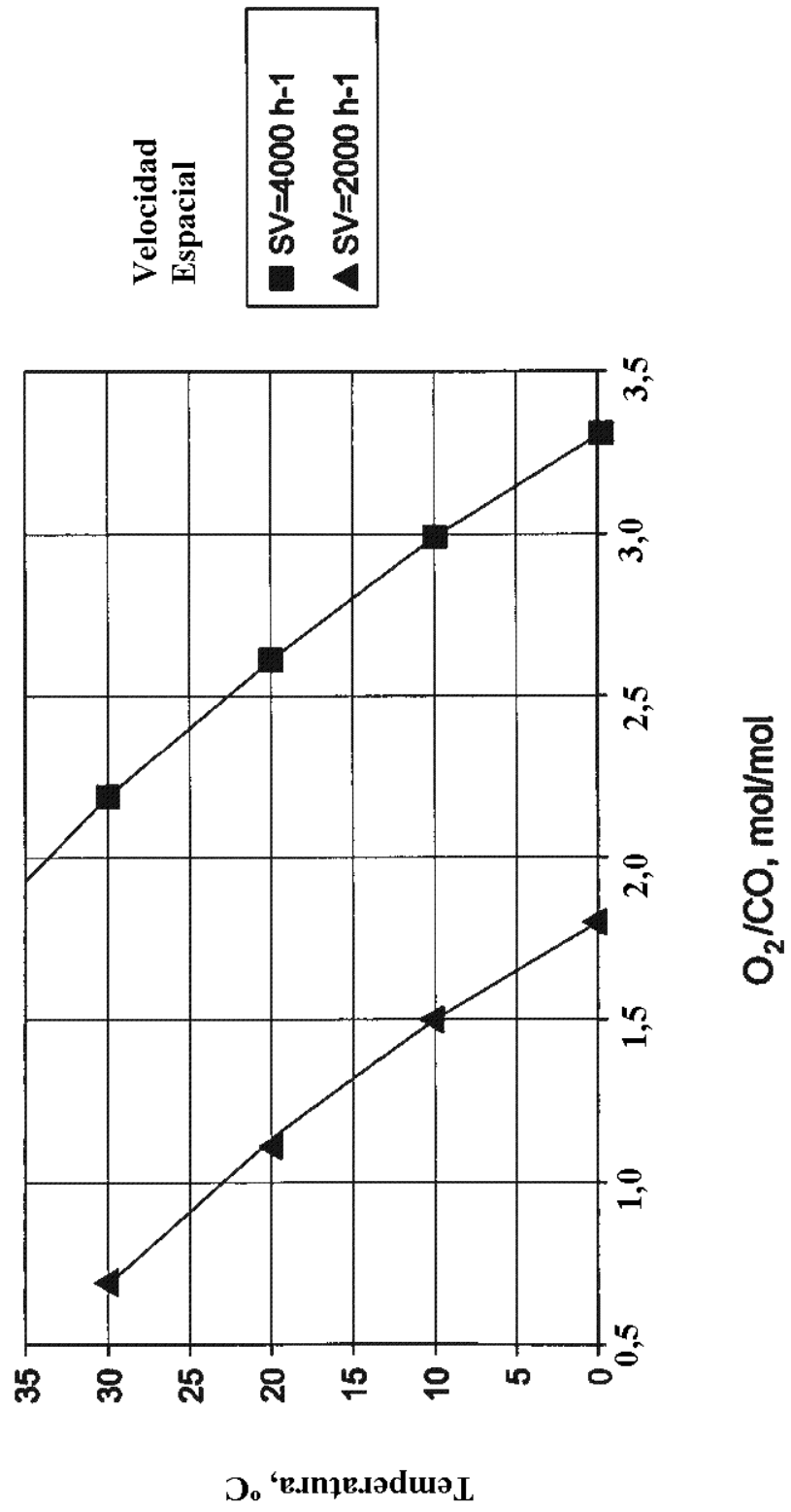


Fig. 4

