

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 504**

51 Int. Cl.:

C10G 25/05	(2006.01)	B01J 20/28	(2006.01)
B01D 15/00	(2006.01)	C07C 7/00	(2006.01)
B01J 23/72	(2006.01)	C07C 7/12	(2006.01)
C07C 7/148	(2006.01)		
B01J 37/08	(2006.01)		
B01J 37/18	(2006.01)		
B01J 23/94	(2006.01)		
B01J 20/10	(2006.01)		
B01J 20/18	(2006.01)		
B01J 29/06	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2009 E 13166003 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016 EP 2679656**

54 Título: **Método para eliminar impurezas de un fluido de alimentación**

30 Prioridad:

17.04.2008 US 124482 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.05.2017

73 Titular/es:

**UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)
5555 San Felipe Suite 1950
Houston, TX 77056, US**

72 Inventor/es:

**EISINGER, RONALD S. y
GAINES, DAVID M.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 614 504 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

Método para eliminar impurezas de un fluido de alimentación

Campo de la invención

5 La invención se refiere en general a la eliminación de impurezas de fluidos de alimentación, tales como, por ejemplo, corrientes de alimentación de poliolefinas. En particular, esta descripción se refiere a la eliminación de monóxido de carbono, dióxido de carbono, oxígeno y/o agua de fluidos de alimentación en un único recipiente a temperatura ambiente.

Antecedentes

10 Los catalizadores de polimerización más nuevos tienen la capacidad única para producir polímeros que tienen propiedades de producto que no se han obtenido previamente. Esos catalizadores de polimerización son, de forma típica, costosos y altamente sensibles a impurezas en las corrientes de alimentación. Las impurezas en las corrientes de alimentación envenenan o afectan de otra manera a los catalizadores de polimerización, disminuyendo de este modo de forma significativa la actividad y el rendimiento del catalizador. Como tal, la presencia de impurezas aumenta de forma drástica los costos de producción y es un perjuicio para la calidad del producto. Por tanto, existe
15 una necesidad de una forma económicamente viable para eliminar impurezas en las corrientes de alimentación antes de la polimerización.

Los procesos que polimerizan olefinas, por ejemplo, etileno, propileno, buteno, hexeno, octeno, etc., usan con frecuencia catalizadores de alta actividad que pueden ser sensibles a venenos en la corriente de alimentación de polimerización. Venenos comunes que disminuyen la actividad de catalizador u ocasionan problemas de operación en el proceso de polimerización incluyen, entre otros, oxígeno (O₂) y monóxido de carbono (CO). El cobre (Cu) en sus diversos estados de oxidación, particularmente óxido de cobre (CuO), es útil para eliminar ciertos venenos, tales como monóxido de carbono, mediante oxidación catalítica de monóxido de carbono a dióxido de carbono (CO₂). Sin embargo, la oxidación de monóxido de carbono a óxido de cobre se lleva a cabo de forma típica a temperatura muy superior a la temperatura ambiente para eliminar de forma efectiva el monóxido de carbono. Por ejemplo, una
20 revisión en Katz, Morris, "Heterogeneous Oxidation of Carbon Monoxide", en *Advances in Catalysis*, Vol. V, pág. 177 (1953), indica que la oxidación de monóxido de carbono por óxido de cobre no promovido puede no comenzar hasta aproximadamente los 200 °C (392 °F).

Los procesos de purificación pueden requerir calentar y enfriar la olefina de alimentación para eliminar de forma efectiva los venenos de catalizador de la alimentación de olefina, consumiendo así energía significativa para procesar la olefina de alimentación. Por ejemplo, un sistema de reactor puede recibir olefinas a temperaturas aproximadamente ambiente, por ejemplo, 0 °C (32 °F) a 35 °C (95 °F). El tren de purificación de olefinas tiene etapas individuales para eliminar oxígeno y monóxido de carbono seguidas de un recipiente que tiene lecho(s) adsorbente(s) para eliminar agua y dióxido de carbono. Los lechos de eliminación de oxígeno y monóxido de carbono operan, de forma típica, en a 100 °C (212 °F) o mayores, aunque los lechos adsorbentes operan, de forma
30 típica, a temperaturas ambiente. Esto significa que la olefina de alimentación debe calentarse primero a 100 °C (212 °F) o más antes de la eliminación de oxígeno, a continuación, enfriarse de nuevo a temperaturas casi ambiente posteriormente y antes de poner en contacto los lechos adsorbentes.

Un catalizador conocido para eliminar monóxido de carbono es una mezcla de óxido de cobre y dióxido de manganeso conocida como hopcalita. Se cree que algunos catalizadores de hopcalita eliminan monóxido de carbono del aire seco por reacción a temperatura ambiente tan baja como -20 °C (-4 °F). La patente de Estados Unidos n.º 2.837.587 describe la eliminación de monóxido de carbono a partir de una mezcla de olefinas e hidrógeno a 10 °C (50 °F) a 90 °C (194 °F) y una velocidad espacial de hasta 1000 h⁻¹ con un catalizador de hopcalita. Sin embargo, la hopcalita puede hidrogenar algunas olefinas, tales como etileno, haciéndola no deseable para muchos procesos de polimerización de poliolefinas.

45 La patente de Estados Unidos n.º 5.907.076 describe un catalizador de óxido de cobre para oxidar hidrógeno y monóxido de carbono contenidos en una corriente de compuestos hidrocarbonados a una temperatura tan baja como aproximadamente 40 °C (104 °F). Los ejemplos de la patente '076 demuestran una temperatura de oxidación de aproximadamente 104 °C (219 °F). 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 que da lugar a poco oxígeno que pasa a través del lecho de eliminación, pero algo de monóxido de carbono que pasa a través del lecho de eliminación. En una etapa posterior, el monóxido de carbono que queda se elimina haciendo reaccionar monóxido de carbono y agua sobre un catalizador de óxido metálico separado para formar dióxido de carbono. En otro escenario, la corriente es despojada del monóxido de carbono haciendo reaccionar el monóxido de carbono con un catalizador de óxido de cobre con 100 % a 500 % de la cantidad estequiométrica de oxígeno presente, pero
50 permite que el oxígeno pase a través del lecho de eliminación.

El documento EP 0 966 508 describe un proceso que comprende al menos dos etapas para eliminar impurezas, tales como oxígeno, en una corriente de olefina. La primera etapa da a conocer la hidrogenación de oxígeno y otras impurezas usando un catalizador de hidrogenación que contiene plata y paladio. La segunda etapa da a conocer la eliminación de al menos parte del oxígeno residual por oxidación con monóxido de carbono con un catalizador de

cobre/óxido de cobre. La descripción indica que durante la reacción de monóxido de carbono y oxígeno, la temperatura debe ser al menos 15 °C (59 °F) y preferiblemente aproximadamente 40 °C (104 °F) o mayor.

5 Otras referencias de antecedentes incluyen las patentes de Estados Unidos números 3.676.516; 4.025.321; 4.233.038; 4.784.672; 5.157.204; 5.447.558; 6.069.288; 6.124.517; 6.168.769; 6.680.419; 6.987.152; 7.314.965; las solicitudes de patente de US 2003/0105376; 2003/0105379; 2003/0200866; 2004/0045434 y el documento WO 2006/076096. El documento US 2005/0265912 describe un método para regenerar un sistema para eliminar impurezas.

Compendio de la invención

10 La invención proporciona un método para regenerar un sistema para eliminar impurezas de un fluido de alimentación. El método comprende poner en contacto un material a base de cobre oxidado y un adsorbente en un único recipiente con un gas inerte calentado hasta una primera temperatura mayor que una temperatura ambiente para eliminar compuestos hidrocarbonados adsorbidos en el mismo; añadir un agente reductor al gas inerte calentado para reducir el material a base de cobre; aumentar una concentración de agente reductor añadido en el gas inerte calentado poniendo en contacto el material a base de cobre y el adsorbente; calentar el gas inerte y el agente reductor hasta una segunda temperatura mayor que la primera temperatura; y poner en contacto el material a base de cobre y el adsorbente con el gas inerte y el agente reductor a la segunda temperatura como se define en la reivindicación 1.

Breve descripción de los dibujos

20 La FIG. 1 es un diagrama esquemático de un sistema para eliminar impurezas de un fluido de alimentación de acuerdo con una forma de realización.

La FIG. 2 es un diagrama esquemático de un sistema para eliminar impurezas de un fluido de alimentación en un único recipiente de acuerdo con un aspecto.

La FIG. 3 es un gráfico que representa la relación O₂/CO frente a la temperatura dando lugar a un 96 % de eliminación de monóxido de carbono para velocidades espaciales de 4000 h⁻¹ a 2000 h⁻¹.

25 La FIG. 4 es un diagrama de flujo de un método para eliminar impurezas de un fluido de alimentación de acuerdo con un aspecto.

La FIG. 5 es un diagrama de flujo de un método para regenerar un sistema para eliminar impurezas de un fluido de alimentación de acuerdo con una forma de realización.

Descripción detallada

30 En general, aspectos descritos en la presente memoria se refieren a métodos para eliminar impurezas de un fluido de alimentación que comprende principalmente un compuesto hidrocarbonado en un único recipiente. Por ejemplo, aspectos descritos en la presente memoria se refieren a sistemas y métodos para eliminar monóxido de carbono, dióxido de carbono, oxígeno y agua de una corriente de alimentación a un proceso de polimerización en un único recipiente mientras que la corriente de alimentación está próxima a, o a temperaturas ambiente.

35 Otros aspectos incluyen métodos para regenerar un sistema para eliminar impurezas de un fluido de alimentación. Los aspectos se refieren además a métodos para regenerar un sistema capaz de llevar a cabo la eliminación antes citada de impurezas de un fluido de alimentación en un único recipiente.

40 El término "impurezas" tal 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 de manera adversa a un proceso de polimerización de olefinas. Impurezas ilustrativas incluyen, pero sin quedar limitadas a las mismas, oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, compuestos hidrocarbonados con grupos funcionales que contienen oxígeno tales como, por ejemplo, alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos orgánicos, algunos ésteres y peróxidos, agua, compuestos que contienen azufre y arsina. Compuestos ilustrativos que contienen azufre incluyen, pero sin quedar limitados a los mismos, sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo y mercaptanos que tienen la fórmula general R-SH, donde R es un grupo alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono.

45 El término "fluido de alimentación" tal como se usa en la presente memoria se refiere a una materia prima, ya sea en fase gaseosa o en fase líquida. Por ejemplo, tal materia prima, cuando se purifica como se describe en la presente memoria, puede almacenarse opcionalmente para un uso posterior, usarse en un proceso de polimerización que produce un polímero producto, etc. Por ejemplo, un fluido de alimentación puede incluir cualquier monómero de olefina que incluye alquenos sustituidos y no sustituidos que tienen 2 a 10 átomos de carbono, tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, estireno y derivados, y mezclas de los mismos. El fluido de alimentación puede incluir también o estar comprendido principalmente de una corriente de gas tal como nitrógeno, hidrógeno, etc. El fluido de alimentación puede incluir además uno o más alcanos no reactivos que son condensables en el proceso de polimerización para eliminar el calor de reacción. Alcanos no reactivos 50 ilustrativos incluyen, pero sin quedar limitados a los mismos, propano, butano, isobutano, pentano, isopentano, hexano, isómeros de los mismos y derivados de los mismos.

5 El término “lecho relleno” tal como se usa en la presente memoria se refiere a un lecho de material para eliminación de impurezas (es decir, “material de purificación”) que está dispuesto dentro de un contenedor o recipiente. Un lecho relleno puede comprender uno o más catalizadores, absorbentes, adsorbentes, reactantes y cualquier combinación de los mismos. Un lecho relleno puede estar contenido en un único contenedor, tal como un recipiente vertical de presión nominal, o puede estar dividido entre dos o más recipientes contiguos. Además, un lecho relleno contiene más de una capa de materiales de purificación en un único contenedor o recipiente. El término “único lecho relleno” se refiere a un lecho contiguo de un material de purificación en un lecho relleno. En otras palabras, el fluido de alimentación solamente pasa a través del material de purificación en una etapa en una serie de etapas de purificación. El término “único lecho relleno” también incluye dos o más lechos rellenos del mismo material de purificación dispuestos en paralelo.

El término “adsorbente” tal como se usa en la presente memoria se refiere bien a un único material de purificación que adsorbe impurezas o a dos o más materiales de purificación diferentes que adsorben impurezas.

15 El término “velocidad espacial” (SV) tal como se usa en la presente memoria se refiere a la velocidad de flujo volumétrico de un fluido a través de un lecho relleno en condiciones normales dividida por el volumen del lecho relleno. Condiciones normales son 101,33 kPa (1 atmósfera) de presión y una temperatura de 21 °C (70 °F). Todos los valores de SV en la presente memoria están expresados en unidades de h⁻¹ (inverso de las horas).

20 El término “temperatura ambiente” tal como se usa en la presente memoria se refiere a la temperatura del ambiente en el cual se produce cualquier evento físico o químico, a menos que se indique de otro modo. El término “en” o “cerca de” “temperatura ambiente” tal como se usa en la presente memoria se refiere a la temperatura del ambiente en el cual se produce cualquier evento físico o químico más o menos diez grados, de forma alternativa, cinco grados, de forma alternativa, tres grados, de forma alternativa dos grados, y de forma alternativa, un grado, a menos que se indique de otro modo. Un intervalo típico de temperaturas ambiente varía de 0 °C (32 °F) a 40 °C (104 °F), aunque las temperaturas ambiente podrían incluir temperaturas que son mayores o menores que este intervalo.

25 Todas las concentraciones expresadas en la presente memoria son concentraciones en términos de partes por millón en volumen a menos que se indique de otro modo.

30 Se ha descubierto sorprendentemente que pueden eliminarse monóxido de carbono, oxígeno, compuestos hidrocarbonados oxigenados y agua de una corriente de fluido de alimentación en un único recipiente mientras la corriente está a temperaturas de menos de 40 °C (104 °F) haciendo pasar la corriente sobre un material a base de cobre reducido en presencia de oxígeno y monóxido de carbono, y luego haciendo pasar la corriente sobre un adsorbente. Particularmente sorprendente es el descubrimiento de que el monóxido de carbono, oxígeno y agua pueden eliminarse hasta niveles de menos de 0,2 ppm en volumen a temperaturas de menos de 40 °C (104 °F) en un único recipiente mediante este método. De forma más sorprendente, se ha encontrado que todos los materiales de purificación en el recipiente pueden regenerarse bajo un solo conjunto de condiciones.

35 En un aspecto general, un método para eliminar impurezas de un fluido de alimentación que comprende principalmente un compuesto hidrocarbonado en un único recipiente comprende poner en contacto un fluido de alimentación que pasa a través del recipiente con un material a base de cobre para eliminar oxígeno del fluido de alimentación, comprendiendo el fluido de alimentación principalmente un compuesto hidrocarbonado; y poner en contacto el fluido de alimentación que pasa a través del recipiente con un adsorbente para eliminar al menos uno de agua, dióxido de carbono y compuestos hidrocarbonados oxigenados.

40 En otro aspecto, un sistema para eliminar impurezas de un fluido de alimentación que comprende principalmente un compuesto hidrocarbonado comprende un recipiente que tiene una entrada y una salida; un material a base de cobre en el recipiente, siendo el material a base de cobre para eliminar oxígeno de un fluido de alimentación que entra al recipiente a través de la entrada; y un adsorbente en el recipiente, siendo el adsorbente para eliminar al menos uno de agua, dióxido de carbono y compuestos hidrocarbonados oxigenados del fluido de alimentación que pasa a través del recipiente.

45 Como se define en la reivindicación 1, la invención es un método para regenerar un sistema de un único recipiente para eliminar impurezas de un fluido de alimentación que comprende principalmente un compuesto hidrocarbonado comprende poner en contacto un material a base de cobre oxidado y un adsorbente en un único recipiente con un gas inerte calentado hasta una primera temperatura mayor que una temperatura ambiente para eliminar compuestos hidrocarbonados adsorbidos en el mismo; añadir un agente reductor al gas inerte calentado para reducir el material a base de cobre; aumentar una concentración de agente reductor añadido en el gas inerte calentado poniendo en contacto el material a base de cobre y el adsorbente; calentar el gas inerte y el agente reductor hasta una segunda temperatura mayor que la primera temperatura; y poner en contacto el material a base de cobre y el adsorbente con el gas inerte y el agente reductor a la segunda temperatura.

55 Purificación del fluido de alimentación

La purificación de fluidos de alimentación se lleva a cabo en un único recipiente a temperatura ambiente. Hasta ahora esto no ha sido posible.

La purificación convencional de etileno para un reactor de polietileno en fase gaseosa puede requerir la eliminación

de oxígeno, monóxido de carbono, agua, dióxido de carbono y/o compuestos hidrocarbonados oxigenados. Cada una de estas impurezas puede eliminarse del etileno en un único recipiente usando las enseñanzas presentadas en la presente memoria.

5 La FIG. 1 ilustra esquemáticamente un sistema de purificación a modo de ejemplo para eliminar impurezas de acuerdo con una forma de realización general que comprende un recipiente **115** que tiene una entrada **102** y una salida **104**. Un material a base de cobre **106** está colocado en el recipiente **115**, siendo el material a base de cobre para eliminar oxígeno de un fluido de alimentación **101** que entra al recipiente a través de la entrada **102**. Un adsorbente **108** en el recipiente **115** elimina al menos uno de agua, dióxido de carbono y compuestos hidrocarbonados oxigenados del fluido de alimentación que pasa a través del recipiente **115**. En uso, el fluido de alimentación se hace pasar a través del recipiente y se pone en contacto con el material a base de cobre **106** y adsorbente **108** en el recipiente **115**. Cuando sea apropiado, el material a base de cobre **106** y el adsorbente **108** pueden regenerarse como se señala en la presente memoria.

15 En un aspecto ilustrativo, mostrado en la FIG. 2, una sección de purificación **130** incluye un único recipiente **115** para eliminar una o más impurezas tales como oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y/o agua de un fluido de alimentación **101**. En esta forma de realización general, el único recipiente **115** puede contener una o más capas **132a-d** de materiales de purificación que eliminan cada uno una o más impurezas, tales como monóxido de carbono, oxígeno y agua, del fluido de alimentación **101**. En este sentido, cada capa puede incluir diferentes materiales. Por ejemplo, una primera capa puede incluir un material a base de cobre, una segunda capa puede incluir un tamiz molecular, y una capa puede incluir un adsorbente a base de alúmina. Además, algunas de las capas pueden incluir una mezcla de materiales de purificación.

20 En la FIG. 2, puede haber opcionalmente una sección de purificación duplicada localizada en paralelo a la sección **130**. Esta sección se pondría en servicio cuando la sección **130** esté sometida a regeneración.

Puesto que las impurezas pueden eliminarse a, o cerca de temperaturas ambiente, la forma de realización de la FIG. 2 no requiere un precalentador y un posenfriador, aunque tales dispositivos pueden estar presentes.

25 Con referencia a la FIG. 2, los analizadores de pureza opcionales **119** y **125** miden la cantidad de impurezas presentes en el fluido corriente arriba y corriente abajo del único recipiente **115**.

Por razones explicadas con más detalle más adelante, un fluido que contiene oxígeno **103**, cuyo caudal es controlado ajustando la válvula de control de flujo **123**, puede añadirse corriente arriba del único recipiente **115**, o inyectarse directamente en el único recipiente **115** a través de uno o más puertos de inyección.

30 Con referencia a las FIGS. 1-2, 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 excede el nivel de tolerancia del catalizador de polimerización. El monóxido de carbono y otras impurezas se eliminan en la sección de purificación **130**. Por ejemplo, el fluido de alimentación **101** puede comprender más de 0,2 partes por millón en volumen (ppmv) de monóxido de carbono, 0,1 ppmv de oxígeno y 0,3 ppmv de agua. En una o más formas de realización, el fluido de alimentación **101** puede incluir más de 1,0 ppmv de monóxido de carbono, 0,5 ppmv de oxígeno y 0,5 ppmv de agua. En otras formas de realización, el fluido de alimentación **101** puede incluir 0,2 ppmv a 10 ppmv de monóxido de carbono, 0,1 ppmv a 10 ppmv de oxígeno, y 0,3 ppmv a 10 ppmv de agua.

Eliminación de monóxido de carbono y oxígeno del fluido de alimentación

40 En un enfoque, el oxígeno puede eliminarse del fluido de alimentación usando un material a base de cobre disperso tal como UT-2000™ (descrito más adelante) a temperatura ambiente. El monóxido de carbono puede eliminarse con el mismo material por reacción catalítica con oxígeno. Si no hay un exceso estequiométrico suficiente de oxígeno en el fluido de alimentación para efectuar una reacción de monóxido de carbono a dióxido de carbono, entonces puede añadirse oxígeno al fluido de alimentación.

45 Con referencia a la FIG. 2, una clase de aspectos se refieren a un método para eliminar monóxido de carbono y oxígeno de un fluido de alimentación: proporcionando un fluido de alimentación **101** que comprende oxígeno y monóxido de carbono; midiendo una concentración de oxígeno y una concentración de monóxido de carbono en el fluido de alimentación **101**; combinando un fluido que contiene oxígeno **103** con el fluido de alimentación **101** para formar un fluido de reacción **105** en el que una cantidad del fluido que contiene oxígeno **103** combinado 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 haciendo pasar el fluido de reacción **105** sobre un material a base de cobre reducido a una temperatura de operación menor de 40 °C (104 °F) para formar un fluido purificado **107**, en el que el oxígeno y el monóxido de carbono contenidos en el fluido de reacción **105** se hacen reaccionar en presencia de material a base de cobre reducido para formar dióxido de carbono.

50 En una forma de realización particularmente preferida, el material a base de cobre puede ser un catalizador de óxido de cobre tal como UT-2000™ disponible de Univation Technologies, LLC (Houston, Texas).

55 En cualquier forma de realización, otros materiales a base de cobre ilustrativos incluyen catalizadores de óxido de cobre tales como catalizadores POLYMAX 301 y POLYMAX 302, que están disponibles de forma comercial de Süd-

Chemie AG (Louisville, Kentucky).

Otros materiales de óxido de cobre que pueden usarse incluyen materiales R3-11, R3-15 y R3-16 comercializados por BASF Corp. (Florham Park, Nueva Jersey).

5 Al eliminar el monóxido de carbono y el oxígeno cerca de la temperatura ambiente, se consiguen ahorros significativos de inversión y energía. Por ejemplo, no hay necesidad de precalentar y por tanto poseñfriar, reduciendo de este modo tanto gastos de capital como gastos de operación. Adicionalmente, un método para eliminar monóxido de carbono y oxígeno en un único lecho de catalizador o recipiente, de acuerdo con una forma de realización, reduciría adicionalmente gastos de capital y de operación asociados con lechos de catalizador o recipientes. En otras formas de realización, el monóxido de carbono y el oxígeno pueden eliminarse a temperaturas menores de 35 °C (95 °F), menores de 30 °C (86 °F), o a temperaturas de entre 0 °C (32 °F) y 40 °C (104 °F). Aún en otras formas de realización, el monóxido de carbono y el oxígeno pueden eliminarse a temperaturas de entre 0 °C (32 °F) y 30 °C (86 °F).

15 En algunos aspectos, un fluido que contiene oxígeno **103** puede combinarse con el fluido de alimentación **101** para formar el fluido de reacción **105** con suficiente oxígeno presente. El fluido que contiene oxígeno **103** puede combinarse con el fluido de alimentación **101** para formar el fluido de reacción **105** corriente arriba del primer lecho relleno **115**. De forma alternativa, el fluido que contiene oxígeno **103** puede introducirse en la zona de reacción del lecho relleno mediante uno o una pluralidad de puntos de inyección de oxígeno (no mostrados) localizados en la zona de reacción. El fluido que contiene oxígeno **103** puede ser oxígeno o cualquier fluido que contenga oxígeno **103** que sea compatible con el proceso.

20 En algunos aspectos, la cantidad de fluido que contiene oxígeno **103** combinado con el fluido de alimentación **101** puede controlarse mediante el control del flujo del fluido que contiene oxígeno **103**. El flujo deseado de fluido que contiene oxígeno **103** puede determinarse midiendo primero el caudal de fluido de alimentación **101**, fluido de reacción **105**, fluido purificado **107**, por ejemplo, una alimentación de polimerización (siempre que la corriente seleccionada refleje el caudal de fluido de reacción **150** a través del primer lecho relleno **115**), usando a continuación las mediciones de concentración de oxígeno y monóxido de carbono en el fluido de alimentación **101** o fluido de reacción **105** para determinar la relación molar de O₂/CO corriente arriba de donde se añade el fluido que contiene oxígeno **103**. A continuación, puede determinarse el caudal del fluido que contiene oxígeno **103** a añadir para obtener la relación de O₂/CO deseada en el fluido de reacción **105**. En una clase de formas de realización alternativas, pueden medirse corriente abajo concentraciones de oxígeno y monóxido de carbono. Un medio para añadir una pequeña cantidad de oxígeno al fluido de alimentación **101** es alimentando aire de instrumentación seco comprimido a suficiente presión. Puede ser necesaria una válvula de control de flujo **123**, lógica para controlar la cantidad de flujo de aire, y equipo de seguridad apropiado. En cualquier forma de realización, la relación molar de O₂/CO en el fluido de reacción **105** puede ser mayor que una relación de O₂/CO de 0,5:1.

35 La cantidad de oxígeno, si hubiera, y la cantidad de monóxido de carbono en el fluido de alimentación **101** o en un fluido de reacción **105** puede medirse, por ejemplo, en tiempo real por un analizador de pureza de alimentación en línea **119**, antes de que el fluido de alimentación **101** o el fluido de reacción **105** entren en contacto con el lecho relleno **115** (el analizador mostrado en la FIG. 2 toma muestras del fluido de alimentación). El analizador de pureza de alimentación en línea **119** puede ser cualquier analizador o combinación de más de un analizador con capacidad para medir oxígeno y monóxido de carbono en niveles que pueden encontrarse en el fluido de alimentación **101**. Por ejemplo, el análisis de monóxido de carbono en el fluido de alimentación **101** puede llevarse a cabo periódicamente, por ejemplo, aproximadamente cada 2 a 15 minutos, usando un cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama y metanador. Ejemplos de analizadores para análisis de oxígeno en el fluido de alimentación **101** incluyen Delta F NANO Trace II y Teledyne Ultra Trace 3000, que tienen la capacidad para medir hasta 0,001 ppmv de oxígeno en la fase gaseosa, y están disponibles de forma comercial.

45 El fluido de reacción **105** puede hacerse pasar a continuación sobre un material a base de cobre reducido contenido en el lecho relleno **115** a una temperatura de operación menor de 40 °C (104 °F) para formar un fluido purificado **107**. El oxígeno y el monóxido de carbono contenidos en el fluido de reacción **105** se hacen reaccionar en presencia del material a base de cobre reducido para formar dióxido de carbono. En otros aspectos, el fluido de reacción **105** puede hacerse pasar sobre el material a base de cobre reducido a una temperatura de operación menor de 35 °C (95 °F), menor de 30 °C (86 °F), o a temperaturas de operación entre 0 °C (32 °F) y 40 °C (104 °F). Aún en otros aspectos, el fluido de reacción **105** puede hacerse pasar sobre el material a base de cobre reducido a una temperatura de operación entre 0 °C (32 °F) y 30 °C (86 °F).

55 El oxígeno y el monóxido de carbono en el fluido de reacción **105** pueden reaccionar en presencia de material a base de cobre reducido en el primer lecho relleno **115** para formar dióxido de carbono, eliminando de este modo oxígeno y monóxido de carbono del fluido de reacción **105** para formar el fluido purificado **107** que sale del lecho relleno **115**. Sin quedar limitado por ninguna teoría particular, se cree que puede producirse la siguiente reacción:



Cu

Se cree que mientras que esté presente cobre metálico, y esté presente oxígeno, puede producirse esta oxidación

ES 2 614 504 T3

catalizada. Se creía previamente que el componente catalítico para la reacción en la *Ecuación 1* era óxido de cobre (CuO).



CuO

- 5 Además, se creía que la reacción catalizada en la *Ecuación 2* requiere temperaturas muy superiores a las del ambiente para iniciarse.

Como se ha descrito antes, una revisión en Katz, Morris, "Heterogeneous Oxidation of Carbon Monoxide", en *Advances in Catalysis*. Vol. V, pág. 177 (1953) indica que la oxidación de monóxido de carbono por óxido de cobre, como se muestra en la *Ecuación 2*, puede no comenzar hasta 200 °C (392 °F). Es esto por lo que la conversión de monóxido de carbono a dióxido de carbono haciendo reaccionar sobre cobre según la *Ecuación 1* a temperaturas menores de 40 °C (104 °F) es sorprendente.

Por ello, en cualquier forma de realización de la presente invención, el material a base de cobre reducido puede comprender un catalizador de óxido de cobre que está al menos parcialmente reducido a cobre. El material a base de cobre puede comprender uno o más metales soportados en un soporte de óxido metálico. Metales pueden incluir cobre y otros metales y/u óxidos de otros metales tales como zinc, paladio, platino, oro y plata, como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 6.278.033. Por ello, en cualquier forma de realización, el material a base de cobre puede comprender óxido de cobre y óxido de zinc. Los materiales a base de cobre pueden reducirse por tratamiento del material a base de cobre con hidrógeno a temperatura elevada después de colocarse en el lecho relleno usando procedimientos conocidos en la técnica.

- 20 En uno o más aspectos, el material a base de cobre reducido también puede eliminar oxígeno en el fluido de reacción **105** por reacción de oxígeno con el material a base de cobre reducido. El oxígeno puede combinarse con el cobre reducido para formar óxido de cobre como se muestra en la *Ecuación 3*.



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

- 25 El fluido purificado **107** que sale del primer lecho relleno **115** tendrá la mayoría del, si no esencialmente todo el monóxido de carbono medible eliminado. En cualquier forma de realización, el fluido purificado **107** puede comprender menos de 0,20 ppmv de monóxido de carbono. En otras formas de realización, el fluido purificado **107** puede comprender menos de 0,10 ppmv de monóxido de carbono, o el fluido purificado **107** puede estar ausente de cualquier nivel medible de monóxido de carbono.

- 30 Además, el fluido purificado **107** que sale del primer lecho relleno **115** tendrá la mayoría del, si no esencialmente todo el oxígeno medible eliminado. En una forma de realización, el fluido purificado **107** puede comprender menos de 0,20 ppmv de oxígeno. En otras formas de realización, el fluido purificado **107** puede comprender menos de 0,10 ppmv de oxígeno, o el fluido purificado **107** puede estar ausente de cualquier nivel medible de oxígeno.

- 35 Sin quedar limitado por ninguna teoría particular, se cree que el monóxido de carbono y el oxígeno reaccionan sobre el material a base de cobre reducido para eliminar el monóxido de carbono formando dióxido de carbono según la *Ecuación 1*, y el oxígeno reacciona con el material a base de cobre reducido para eliminar oxígeno en exceso como se muestra en la *Ecuación 3*. Así, en una o más formas de realización presentes, el oxígeno y el monóxido de carbono pueden eliminarse en un único lecho de material a base de cobre reducido.

- 40 El óxido de cobre formado por la oxidación del cobre puede después volver a reducirse usando una corriente de regeneración que comprende un agente reductor tal como hidrógeno. La corriente de regeneración arrastra el oxígeno eliminado como agua, dejando un metal reducido listo para eliminación adicional de oxígeno. Pueden encontrarse más detalles en las patentes de Estados Unidos números 6.278.033 y 6.987.152. Esta combinación de eliminación de monóxido de carbono y oxígeno permite que esté presente más oxígeno en el fluido de reacción **105** que el indicado por la *Ecuación 1* para hacer reaccionar el oxígeno y el monóxido de carbono para eliminar sustancialmente todo el monóxido de carbono. El resultado neto es que en una o más formas de realización en 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 medible de oxígeno. Adicionalmente, el oxígeno puede eliminarse por el mismo catalizador que el monóxido de carbono, por ejemplo, en el mismo lecho de catalizador, en las mismas condiciones, dando lugar a un efluente purificado que comprende menos de 0,2 ppm en volumen de oxígeno, y menos de 0,2 ppm en volumen de monóxido de carbono. En algunas formas de realización, el fluido purificado **107** puede comprender menos de 0,10 ppmv de oxígeno y menos de 0,10 ppmv de monóxido de carbono.

- Otra clase de aspectos proporciona un método para eliminar monóxido de carbono y oxígeno de un fluido de alimentación **101** que comprende las etapas de: proporcionar un fluido de alimentación **101** que comprende monóxido de carbono; combinar un fluido que contiene oxígeno **103** con el fluido de alimentación **101** para formar un fluido de reacción **105**, en el que una 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 O₂/CO en el fluido de reacción **105** mayor de 0,5:1, hacer pasar el fluido de reacción **105** sobre el material a base de cobre reducido a una

temperatura de operación menor de 40 °C (104 °F) para formar un fluido purificado **107**, en el que el oxígeno y el monóxido de carbono contenidos en el fluido de reacción **105** se hacen reaccionar en presencia del material a base de cobre reducido para formar dióxido de carbono; medir en tiempo real una concentración de monóxido de carbono en el fluido purificado **107**; y aumentar la cantidad de fluido que contiene oxígeno **103** combinado con el fluido de alimentación **101** en respuesta a un aumento en el tiempo en la concentración de monóxido de carbono en tiempo real medida en el fluido purificado **107**. En este aspecto, la concentración de monóxido de carbono en el fluido purificado **107** puede medirse en tiempo real por un analizador de fluido de alimentación purificado en línea **125** para determinar cuánto, si hubiera, monóxido de carbono está pasando a través del primer lecho relleno **115**. El analizador de fluido de alimentación purificado **125** puede ser cualquier analizador de impurezas o combinación de analizadores de impurezas con capacidad para medir oxígeno y monóxido de carbono en niveles que pueden encontrarse en el fluido purificado **107**. Si este análisis muestra que está presente monóxido de carbono, o muestra que el monóxido de carbono en el fluido purificado **107** aumenta con el tiempo, entonces la cantidad de fluido que contiene oxígeno **103** que se está combinando con el fluido de alimentación **101** puede aumentarse para aumentar la relación de O₂/CO en el fluido de reacción **105** y, de este modo, la eliminación 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** disminuirá. En este método, puede ser deseable reducir el flujo de fluido que contiene oxígeno **103** de forma periódica para determinar si en el fluido purificado **107** retorna monóxido de carbono.

Se encontró que la reacción de monóxido de carbono con oxígeno transcurre además aumentando la relación de O₂/CO en el fluido de reacción **105** por encima de niveles estequiométricos, es decir, por encima de 0,5:1. Además, oxígeno en exceso, por ejemplo, relaciones de O₂/CO mayores de 1:1, 2:1, 3:1, o 3,3:1, mejoran la eliminación de monóxido de carbono del fluido de reacción **105**. Adicionalmente, la reacción de monóxido de carbono con oxígeno transcurre además hasta la finalización a mayor temperatura y menor velocidad espacial. Un modelo empírico para cuantificar estas relaciones es:

$$\text{Fracción de CO eliminado} = 1 - e^{[-2,261 - 0,866 * (O_2/CO)_{in} - 0,032 * T + 0,00065 * SV - 0,14 * (CO)_{in}]} \quad [\text{Ecuación 4}]$$

donde T es la temperatura en °C, SV es la velocidad espacial expresada como h⁻¹ (inverso de las horas), (O₂/CO)_{in} es la relación molar de oxígeno a monóxido de carbono en el fluido de reacción **105**, y (CO)_{in} es la concentración de monóxido de carbono en el fluido de reacción **105** expresada en unidades de ppmv. En algunas formas de realización, (CO)_{in} también puede ser la concentración de monóxido de carbono en el fluido de alimentación **101** expresada en unidades de ppmv, aunque esto introduce un error muy pequeño en los resultados. La velocidad espacial es el caudal volumétrico de gas a 101,33 kPa (1 atmósfera) y 21 °C (70 °F) dividido por el volumen de lecho relleno. La Ecuación 4 puede usarse para predecir condiciones de proceso requeridas para conseguir niveles de pureza deseados en el fluido purificado **107**.

Un ejemplo de cómo se determina la fracción de eliminación de CO es como sigue: puede suponerse un fluido de alimentación **101** que contiene monóxido de carbono en el límite de una especificación de etileno típica de 5 ppmv. Suponiendo una concentración deseada de monóxido de carbono en etileno purificado menor de 0,2 ppmv, la fracción de monóxido de carbono a eliminar es $1 - 0,2/5 = 0,96$.

Las combinaciones de temperatura y relación de O₂/CO necesarias para conseguir eliminación de monóxido de carbono a partir de 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 muestra en la FIG. 3. En la FIG. 3, el fluido de alimentación, por ejemplo, etileno, se supone que comprende aproximadamente 5 ppmv de monóxido de carbono, y el monóxido de carbono en el fluido purificado se selecciona para que sea menor de 0,2 ppmv. Las combinaciones de temperatura y relación de O₂/CO necesarias para conseguir este nivel (96 %) de eliminación de monóxido de carbono se muestran en la FIG. 3 para velocidades espaciales de 4000 h⁻¹ y 2000 h⁻¹.

Así, el monóxido de carbono en el fluido de alimentación puede eliminarse de forma efectiva, por ejemplo, 96 % de eliminación, a una temperatura tan baja como aproximadamente 0 °C (32 °F) a velocidad espacial alta si está presente en el fluido de reacción suficiente oxígeno, por ejemplo, una relación de O₂/CO en el fluido de reacción mayor de 3:1 o incluso 3,3:1. A una temperatura de operación de 20 °C (68 °F) o mayor, es necesaria una relación de O₂/CO no mayor de 2,6. Si el primer lecho relleno se diseñó de tal modo que la velocidad espacial no era mayor de 2000 h⁻¹, entonces la relación de O₂/CO no tiene que superar 1,1 a 20 °C (68 °F). Así, en cualquier forma de realización, la relación molar de O₂/CO en el fluido de reacción puede ser mayor de 1:1, 2:1, 3:1 o 3,3:1.

En un aspecto preferido, el fluido de reacción es un gas y una velocidad espacial del fluido de reacción sobre el material a base de cobre reducido varía de 1000 h⁻¹ a 10000 h⁻¹.

Dadas las correlaciones descritas antes, y con referencia de nuevo a la FIG. 2, en una clase de formas de realización, la invención proporciona un método para eliminar monóxido de carbono y oxígeno 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 **150**; combinar un fluido que contiene oxígeno **103** con el fluido de alimentación **101** para formar el fluido de reacción **105**, en el que una cantidad de fluido que contiene oxígeno **103** combinado con el fluido de alimentación **101** se determina en tiempo real y se controla en tiempo real basándose en la temperatura de operación en tiempo real del fluido de reacción **105** que pasa sobre el material a base de cobre reducido, una concentración específica de monóxido de carbono en el fluido de alimentación **101**, y un caudal en tiempo real del fluido de reacción **105** sobre el material a

base de cobre reducido, y se hace pasar el fluido de reacción **105** sobre el material a base de cobre reducido para formar un fluido purificado **107**, en el que el oxígeno y monóxido de carbono contenidos en el fluido de reacción **105** se hacen reaccionar en presencia del material a base de cobre reducido para formar dióxido de carbono. En esta clase de formas de realización, se supone que la concentración de monóxido de carbono en el fluido de alimentación **101** está en algún nivel específico, por ejemplo, basándose en las especificaciones del fluido de alimentación **101**, datos históricos, mediciones fuera de línea, u otro método. El nivel específico de monóxido de carbono se usa a continuación 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 debe alimentarse al fluido de alimentación **101**. En una o más formas de realización, la cantidad óptima de fluido que contiene oxígeno **103** a añadir al fluido de alimentación **101** se calcula por la *Ecuación 4*.

Otra clase de aspectos proporciona un método para 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 que contiene oxígeno **103** con el fluido de alimentación **101** para formar un fluido de reacción **105**, en el que se controla una cantidad de fluido que contiene oxígeno **103** combinado con el fluido de alimentación **101** para establecer una relación molar de O₂/CO en el fluido de reacción **105** mayor de 0,5:1, hacer pasar el fluido de reacción **105** sobre un material a base de cobre reducido a una temperatura de operación menor de 40 °C (104 °F) para formar un fluido purificado **107**, en el que el material a base de cobre comprende óxido de cobre y óxido de zinc, en el que el oxígeno y el monóxido de carbono contenidos en el fluido de reacción **105** se hacen reaccionar en presencia del material a base de cobre reducido para formar dióxido de carbono, y en el que el fluido purificado **107** comprende menos de 0,2 ppmv de monóxido de carbono; y hacer pasar el fluido purificado **107** a un reactor de polimerización. En un aspecto preferido, el material a base de cobre reducido elimina oxígeno en el fluido de reacción **105** haciendo reaccionar oxígeno con el material a base de cobre reducido tal que el fluido purificado **107** comprenda menos de 0,10 ppmv de oxígeno, y en el que las reacciones de O₂ con CO y cobre se producen en un único lecho relleno de material a base de cobre reducido.

En uno o más aspectos, la temperatura de operación preferida del fluido de alimentación **101** puede determinarse basándose en las concentraciones de monóxido de carbono y oxígeno en el fluido de alimentación **101**, y un caudal en tiempo real del fluido de alimentación **101** o fluido de reacción **105** sobre el material a base de cobre reducido. En estas formas de realización, la correlación descrita en la *Ecuación 4* puede usarse para determinar la temperatura de operación preferida del fluido de alimentación **101**.

Deshidratación del fluido de alimentación

Puede eliminarse agua por cualquier mecanismo deseado. En formas de realización particularmente preferidas, se usan uno o más adsorbentes. Como se ha citado antes, cuando estén presentes varios adsorbentes en el único recipiente, pueden estar en capas separadas, mezclados juntos, o combinaciones de los mismos. En un modo preferido, esta parte del recipiente incluye un adsorbente de eliminación de agua tal como Tamices Moleculares 3A seguido de adsorbentes a base de alúmina modificados. Los adsorbentes de alúmina pueden ser, por ejemplo, Selexsorb COS y Selexsorb CD, que eliminan dióxido de carbono y compuestos hidrocarbonados oxigenados, respectivamente. En otro modo, los tamices moleculares no están presentes; los adsorbentes a base de alúmina se usan también para eliminar agua. El material de secado y/o el material a base de alúmina también operan a temperatura ambiente.

Con referencia a la FIG. 2, el adsorbente puede usarse para eliminar agua y otras impurezas de un fluido de alimentación **101** en un único recipiente **115**. El adsorbente puede ser un tipo que únicamente elimine agua, tal como Tamices Moleculares 3A o Tamices Moleculares 13X disponibles comercialmente de muchos fabricantes. Para eliminar agua del fluido de alimentación **101** una o más capas **132a**, **132b**, etc., en el único recipiente **115** pueden estar compuestas de tamices moleculares.

En general, el término "tamiz molecular" incluye una amplia diversidad de materiales cristalinos que contienen iones positivos de variedades naturales y sintéticas. Estos se caracterizan en general como aluminosilicatos cristalinos, aunque otros materiales cristalinos están incluidos en una definición amplia. Los aluminosilicatos cristalinos están compuestos de redes de tetraedros de restos SiO₄ y AlO₄ en los cuales los átomos de silicio y de aluminio están reticulados compartiendo átomos de oxígeno. La electrovalencia del átomo de aluminio está equilibrada por el uso de iones positivos, por ejemplo, cationes de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos.

Se ha demostrado en la técnica que materiales zeolíticos, naturales y sintéticos, tienen capacidades catalíticas para muchos procesos de compuestos hidrocarbonados. Materiales zeolíticos, a los que con frecuencia se hace referencia como tamices moleculares, son aluminosilicatos cristalinos porosos ordenados que tienen una estructura definida con cavidades grandes y pequeñas interconectadas por canales. Las cavidades y canales a través del material cristalino tienen en general tamaño uniforme, permitiendo la separación selectiva de compuestos hidrocarbonados. Por consiguiente, en muchos casos estos materiales han llegado a clasificarse en la técnica como tamices moleculares y se utilizan, además de en procesos de adsorción selectivos, para determinadas propiedades catalíticas. Las propiedades catalíticas de estos materiales también se ven afectadas, en cierto grado, por el tamaño de las moléculas que pueden penetrar selectivamente en la estructura de cristal, presumiblemente para ponerse en contacto con los sitios catalíticos activos dentro de la estructura ordenada de estos materiales.

Desarrollos de la técnica anterior han dado lugar a la formación de muchos materiales cristalinos sintéticos. Los aluminosilicatos cristalinos son los más frecuentes y se designan por letras u otros símbolos convenientes. Ejemplos de estos materiales son Zeolita A (Milton, en la patente de Estados Unidos n.º 2.882.243), Zeolita X (Milton, en la patente de Estados Unidos n.º 2.882.244), Zeolita Y (Breck, en la patente de Estados Unidos n.º 3.130.007), Zeolita ZSM-5 (Argauer, et al., en la patente de Estados Unidos n.º 3.702.886), Zeolita ZSM-11 (Chu, en la patente de Estados Unidos n.º 3.709.979), Zeolita ZSM-12 (Rosinski et al., en la patente de Estados Unidos n.º 3.832.449) y otras.

La fabricación de materiales ZSM utiliza un sistema de base mixta en el cual se mezclan aluminato de sodio y un material que contiene silicio juntos con hidróxido de sodio y una base orgánica, tal como hidróxido de tetrapropilamonio y bromuro de tetrapropilamonio, en condiciones de reacción específicas, para formar el aluminosilicato cristalino, preferiblemente un metalosilicato cristalino que exhibe una estructura de cristal MFI.

En una forma de realización preferida, el adsorbente comprende materiales a base de alúmina tales como SELEXSORB COS® y SELEXSORB®, capaces de eliminar agua más dióxido de carbono y compuestos hidrocarbonados oxigenados, respectivamente. Estos adsorbentes están disponibles de Almatris AC, Inc. en la siguiente dirección.

Almatris AC, Inc.

Adsorbents & Catalysts

15333 JFK Boulevard, Suite 425

Houston, Texas 77032

(800) 221-7392

Otros materiales a base de alúmina que pueden usarse incluyen AZ-300 y CG-731, que están disponibles de UOP, localizada en la siguiente dirección.

UOP LLC

25 East Algonquin Road

Des Plaines, Illinois 60017-5017

Los materiales a base de alúmina preferidos pueden ser híbridos de alúmina y zeolita.

Ahora con referencia a la FIG. 4, se ilustra un método **300** para eliminar impurezas de un fluido de alimentación de acuerdo con un aspecto. Como una opción, el presente método **300** puede implementarse en el contexto de la funcionalidad y arquitectura de las FIGS. 1-2. Naturalmente, sin embargo, el método **300** puede llevarse a cabo en cualquier ambiente deseado. También cabe señalar que las definiciones citadas antes pueden de ser de aplicación durante la presente descripción.

En la operación **302**, un fluido de alimentación que pasa a través de un único recipiente se pone en contacto con un material a base de cobre para eliminar oxígeno del fluido de alimentación. En esta forma de realización, el fluido de alimentación comprende principalmente un compuesto hidrocarbonado.

En un aspecto particularmente preferido, la puesta en contacto se lleva a cabo a aproximadamente una temperatura ambiente.

En la operación **304**, el fluido de alimentación que pasa a través del único recipiente se pone en contacto con un adsorbente para eliminar al menos uno de los siguientes: agua, dióxido de carbono y compuestos hidrocarbonados oxigenados.

En una forma de realización preferida, el adsorbente comprende además un adsorbente que elimina agua, y elimina dióxido de carbono, agua y compuestos hidrocarbonados oxigenados.

Dadas las capacidades de deshidratación de los adsorbentes descritos antes, y con referencia de nuevo a la FIG. 2, en una clase de formas de realización, la invención proporciona un método para eliminar monóxido de carbono, oxígeno y agua de un fluido de alimentación **101** en un único recipiente **115** 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 que contiene oxígeno **103** con el fluido de alimentación **101** para formar el fluido de reacción **105**, en el que una cantidad de fluido que contiene oxígeno **103** combinado con el fluido de alimentación **101** se determina en tiempo real y se controla en tiempo real basándose en la temperatura de operación en tiempo real del fluido de reacción **105** que pasa sobre el material a base de cobre reducido, una concentración específica de monóxido de carbono en el fluido de alimentación **101**, y un caudal en tiempo real del fluido de reacción **105** sobre el material a base de cobre reducido; y hacer pasar el fluido de reacción **105** sobre el material a base de cobre reducido para formar un fluido purificado **107**, en el que el oxígeno y el monóxido de carbono contenidos en el fluido de reacción **105** se hacen reaccionar en presencia del material a base

de cobre reducido para formar dióxido de carbono.

En esta clase de aspectos, la concentración de monóxido de carbono en el fluido de alimentación **101** se supone que está en algún nivel específico, por ejemplo, basándose en especificaciones de fluido de alimentación **101**, datos históricos, mediciones fuera de línea u otro método. El nivel específico de monóxido de carbono se usa entonces 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 **132a** para determinar la cantidad de oxígeno que deberá alimentarse al fluido de alimentación **101**. En uno o más aspectos, la cantidad óptima de fluido que contiene oxígeno **103** a añadir al fluido de alimentación **101** se calcula por la *Ecuación 4*. El fluido de reacción se hace pasar sobre el lecho adsorbente **132b** para eliminar agua en el mismo recipiente **115** que contiene el material a base de cobre. Opcionalmente, el adsorbente puede ser un tipo que adicionalmente elimine al menos uno de dióxido de carbono y compuestos hidrocarbonados oxigenados.

Sistemas de polimerización

Aspectos descritos en la presente memoria son adecuados para su uso en cualquier proceso de polimerización que facilite la puesta en contacto del catalizador con un monómero o monómero más comonómero. En uno o más aspectos, el sistema de polimerización puede incluir procesos en solución, en lecho fluidizado en fase gaseosa, en fase de suspensión y a alta presión, o una combinación de los mismos. Uno o más aspectos pueden incluir polimerización en fase gaseosa o en fase de suspensión de una o más olefinas, al menos una de las cuales es etileno o propileno. El proceso en fase gaseosa puede ser un proceso como el descrito en las patentes de Estados Unidos números 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.453.471, 5.462.999, 5.616.661, o 5.668.228. Los procesos de polimerización, en particular un proceso en lecho fluidizado en fase gaseosa, puede comprender un fluido de ciclo que comprende una fase gaseosa y una fase líquida.

En uno o más aspectos, el método puede referirse a un proceso de polimerización en solución, a alta presión, en suspensión, o en fase gaseosa de uno o más monómeros de olefina que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 12 átomos de carbono, y más preferentemente 2 a 8 átomos de carbono. En un aspecto preferido, la polimerización es de dos o más monómeros de olefina tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno.

En uno o más aspectos, se produce un copolímero de etileno, en el que, con etileno, se polimeriza en un proceso en fase gaseosa 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 de reactor en un proceso en fase gaseosa puede variar de 690 kPa (100 psig) a 4138 kPa (600 psig), de 1379 kPa (200 psig) a 2759 kPa (400 psig), o de 1724 kPa (250 psig) a 2414 kPa (350 psig).

La temperatura del reactor en un proceso en fase gaseosa durante la etapa de puesta en contacto puede variar en un intervalo de 30 °C (86 °F) a 120 °C (248 °F), de 60 °C (140 °F) a 115 °C (239 °F), de 70 °C (158 °F) a 110 °C (230 °F), o de 70 °C (158 °F) a 95 °C (203 °F).

Otros procesos en fase gaseosa incluyen procesos de polimerización en serie o en varias etapas. Además, procesos en fase gaseosa incluyen los descritos en las patentes de Estados Unidos números 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-0 634 421.

En uno o más aspectos, un proceso se refiere a un proceso de polimerización, particularmente un proceso en fase gaseosa o en fase de suspensión, para polimerizar propileno solo o con uno o más otros monómeros que incluyen etileno y/u otras olefinas que tienen de 4 a 12 átomos de carbono. Los polímeros de polipropileno pueden producirse usando los catalizadores de metaloceno con puente como se describe en las patentes de Estados Unidos 5.296.434 y 5.278.264. Polímeros a base de 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 propileno al azar, de bloques o de impacto.

En uno o más aspectos, la polimerización puede ser por 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 pasa a solución. Tal técnica es bien conocida en la materia, y descrita, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos n.º 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, en paralelo o combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes de procesos en suspensión incluyen procesos de bucle o de depósito agitado continuos. Además, en las patentes de Estados Unidos números 4.613.484 y 5.986.021 se describen otros ejemplos de procesos en suspensión. La polimerización puede ser por un proceso en solución como se describe en las patentes de Estados Unidos números 4.271.060, 5.001.205, 5.236.998, 5.589.555 y 5.977.251, y los documentos PCT WO 99/32525 y WO 99/40130.

Componentes de catalizador y sistemas de catalizador

Como proceso de polimerización puede usarse cualquier catalizador de polimerización adecuado para su uso en la polimerización de olefinas, incluyendo catalizadores de metales de transición convencionales y catalizadores de metaloceno.

5 Catalizadores convencionales de metales de transición son los tradicionales catalizadores de Ziegler-Natta y catalizadores de cromo tipo Phillips bien conocidos en la técnica. Ejemplos de catalizadores convencionales de metal de transición se describen en las patentes de Estados Unidos números 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 de metales de transición convencionales que pueden usarse en la presente invención incluyen compuestos de metales de transición de los Grupos III a VIII, preferiblemente IVB a VIB de la Tabla Periódica de los Elementos.

Aún otros compuestos de catalizador de metales de transición convencionales y sistemas de catalizador adecuados para su uso se describen en las patentes de Estados Unidos números 4.124.532, 4.302.565, 4.302.566 y 5.763.723 y publicaciones EP-A2 0 416 815 A2 y EP-A1 0 420 436.

10 Otros catalizadores pueden incluir catalizadores catiónicos tales como AlCl_3 , vanadio, catalizadores de geometría restringida, cobalto y catalizadores de hierro, siendo todos bien conocidos en la técnica.

15 Compuestos catalizadores de metaloceno y sistemas de catalizador útiles pueden incluir los descritos en las patentes de Estados Unidos números 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, 5.723.398, 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 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 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.

20 Otros compuestos de catalizador de metaloceno pueden incluir compuestos de metaloceno descritos en, por ejemplo, las publicaciones PCT WO 92/00333, WO 94/07928, WO 91/04257, WO 94/03506, WO 96/00244, WO 97/15602 y WO 99/20637 y las patentes de Estados Unidos números 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.

25 Adicionalmente, los compuestos de catalizador de metaloceno pueden incluir complejos de Ni^{2+} y Pd^{2+} descritos en los artículos de 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, WO 99/02472, las patentes de Estados Unidos números 5.852.145, 5.866.663 y 5.880.241.

30 También están incluidos como catalizador de metaloceno los ligandos a base de diimina de compuestos de metales de los Grupos 8 a 10 descritos en los documentos WO 96/23010 y WO 97/48375 y Gibson et al., *Chem. Comm.*, páginas 849-850 (1998).

35 Otros catalizadores de metaloceno son los complejos de imido de metales de los Grupos 5 y 6 descritos en el documento EP-A2-0 816 384 y la patente de Estados Unidos n.º 5.851.945. Además, los catalizadores de metaloceno incluyen compuestos del Grupo 4 de bis(aramido) con puente descritos por D.H. McConville et al., en *Organometallics* 1195, 14, 5478-5480. Además, compuestos de catalizador de bis(aramido) con puente se describen en el documento WO 96/27439. Otros catalizadores de metaloceno se describen como bis(ligandos de nitrógeno hidroxil 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. Aún otros catalizadores de metaloceno incluyen los catalizadores de metaloceno multinucleares que se describe en el documento WO 99/20665.

40 También está contemplado que los catalizadores de metaloceno descritos antes puedan incluir sus isómeros estructurales u ópticos o enantioméricos (isómeros meso y racémicos, por ejemplo, véase la patente de Estados Unidos n.º 5.852.143 y mezclas de los mismos).

Regeneración del sistema de purificación de fluido de alimentación

45 Después de que el fluido de alimentación ha sido purificado sustancialmente, puede haber subproductos y contaminantes residuales en el Sistema de purificación de fluido de alimentación tales como óxido de cobre (CuO), compuestos hidrocarbonados oxigenados, dióxido de carbono, etc. Por consiguiente, para conseguir altas eficiencias en la purificación del fluido de alimentación es preferible regenerar el sistema de forma periódica.

50 La FIG. 5 ilustra un método **400** para regenerar un sistema para eliminar impurezas de un fluido de alimentación de acuerdo con una forma de realización. Cabe señalar que las definiciones citadas antes pueden ser de aplicación durante la presente descripción.

55 En la operación **402**, un material a base de cobre oxidado y un adsorbente en un único recipiente se ponen en contacto con un gas inerte calentado hasta una primera temperatura superior a una temperatura ambiente para eliminar compuestos hidrocarbonados adsorbidos en el mismo. El gas inerte puede ser cualquier gas no reactivo tal como nitrógeno, argón, helio, etc.

En una forma de realización preferida, la primera temperatura es al menos 150 °C (302 °F).

ES 2 614 504 T3

En la operación **404**, se añade un agente reductor al gas inerte calentado para reducir el material a base de cobre. El agente reductor puede ser cualquier reductor que se oxide fácilmente tal como hidrógeno.

5 En la operación **406**, se aumenta una concentración del agente reductor añadido en el gas inerte calentado poniendo en contacto el material a base de cobre y el adsorbente. El aumento en la concentración del agente reductor deberá correlacionarse para proporcionar una cantidad de agente reductor que pueda reducir sustancialmente el material a base de cobre.

En la operación **408**, el gas inerte y el agente reductor se calientan hasta una segunda temperatura mayor que la primera temperatura.

En un enfoque, la segunda temperatura es 210-250 °C (410-482 °F).

10 En una forma de realización preferida, para evitar tiempos de regeneración prolongados, la segunda temperatura es 230-250 °C (446-482 °F).

En la operación **410**, el material a base de cobre y el adsorbente se ponen en contacto con el gas inerte y el agente reductor a la segunda temperatura. En esta operación el sistema se regenera, y el contacto deberá continuar hasta que el material a base de cobre se reduzca sustancialmente y el adsorbente se purgue de impurezas.

15 En un ejemplo de un procedimiento de regeneración particularmente preferido, se hace pasar nitrógeno calentado en dirección ascendente a través del único recipiente, que es la dirección opuesta del flujo del fluido de alimentación durante su purificación. Así, el nitrógeno entra en contacto primero con los adsorbentes y al final con el material a base de cobre. Opcionalmente, puede dejar que el nitrógeno calentado se enfríe ligeramente antes de que alcance el material a base de cobre. Los compuestos hidrocarbonados adsorbidos son sacados de los materiales de
20 componente usando nitrógeno calentado hasta 150 °C. A continuación, se alimenta una cantidad controlada de hidrógeno al recipiente para iniciar la reducción del material a base de cobre. En la etapa siguiente, la temperatura del nitrógeno más hidrógeno se aumenta hasta 210 °C a 250 °C. En este momento, la concentración de hidrógeno se aumenta hasta que se complete la reducción del material a base de cobre. A continuación, se detiene el flujo de hidrógeno. Dependiendo de la temperatura, en este momento puede completarse la regeneración del material de
25 secado y el material de alúmina. A temperaturas menores de 250 °C, el tiempo de regeneración para los materiales de secado y de alúmina se alargará y puede ser necesario prolongar el tiempo de secado. Después de la regeneración, los materiales en el lecho se enfrían preferiblemente con nitrógeno u otro gas inerte. Véase la operación **412**. Nótese que el gas usado para enfriar puede ser el mismo gas usado en una o más etapas del método **400**, o puede ser un lote diferente, un tipo diferente, etc.

30 La presente invención también puede describirse como se expone en las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método para regenerar un sistema para eliminar uno o más de agua, dióxido de carbono y compuestos hidrocarbonados oxigenados de un fluido de alimentación, comprendiendo el fluido de alimentación principalmente un compuesto hidrocarbonado y comprendiendo el método en un único recipiente:

5 poner en contacto un material a base de cobre oxidado y un adsorbente, siendo el material a base de cobre oxidado y el adsorbente un lecho relleno que contiene más de una capa de materiales de purificación, en el único recipiente, con un gas inerte calentado hasta una primera temperatura superior a una temperatura ambiente para eliminar compuesto hidrocarbonado adsorbido en el mismo;

añadir un agente reductor al gas inerte calentado para reducir el material a base de cobre;

10 aumentar una concentración de agente reductor añadido en el gas inerte calentado poniendo en contacto el material a base de cobre y el adsorbente;

calentar el gas inerte y el agente reductor hasta una segunda temperatura mayor que la primera temperatura; y

15 poner en contacto el material a base de cobre y el adsorbente con el gas inerte y el agente reductor a la segunda temperatura.

2. El método de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente enfriar el material a base de cobre y el adsorbente con un gas inerte.

Fig. 1

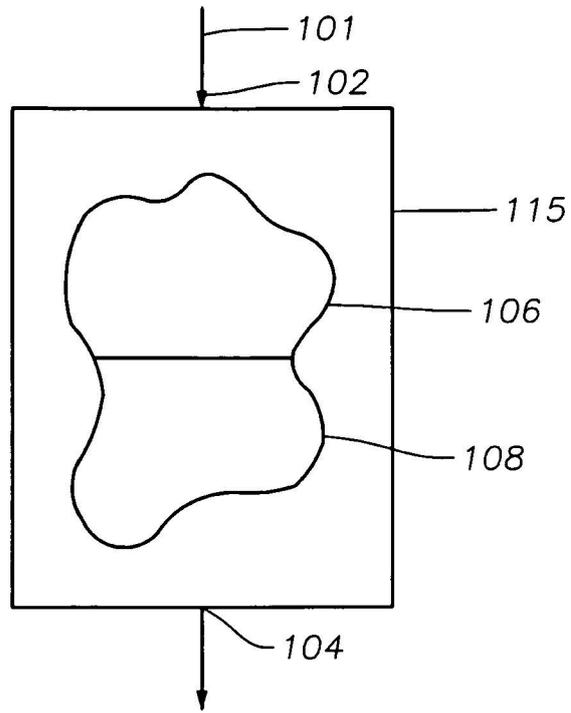
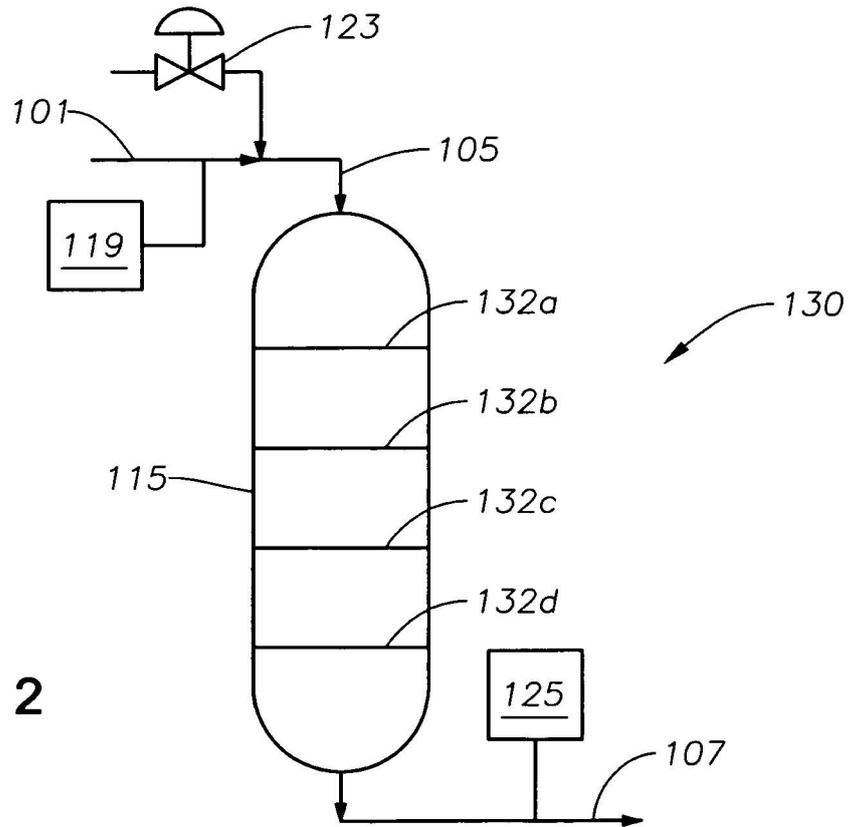


Fig. 2



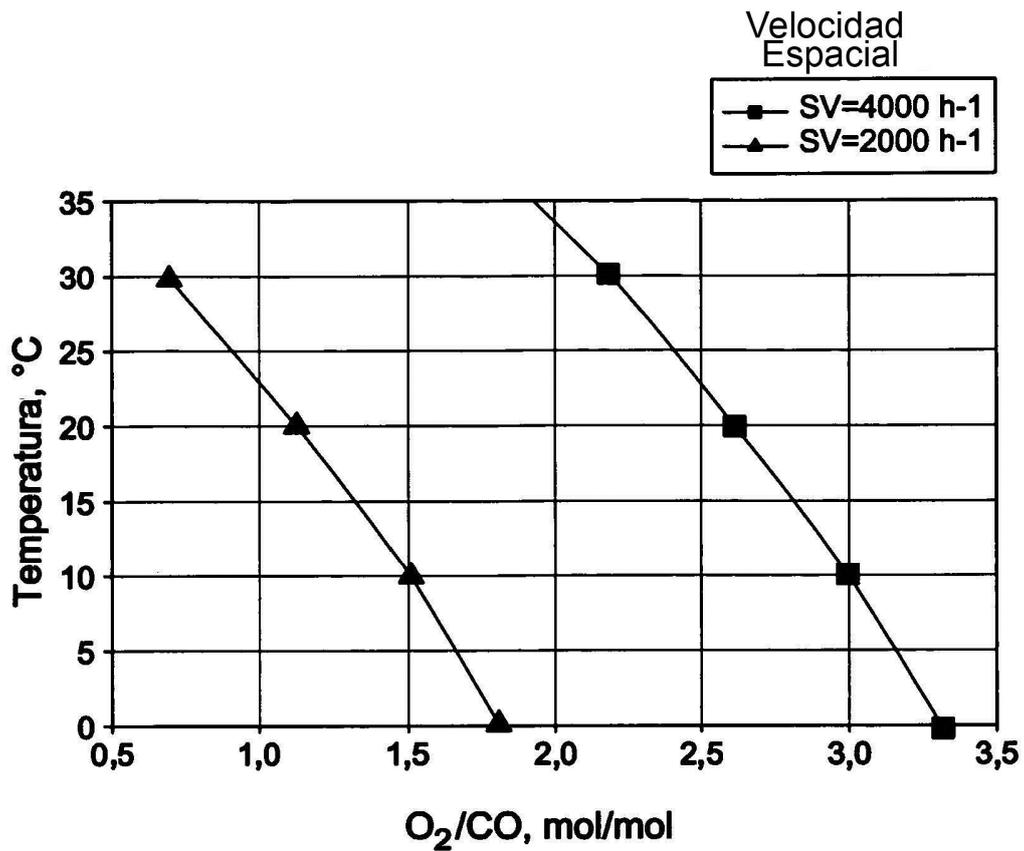


Fig. 3

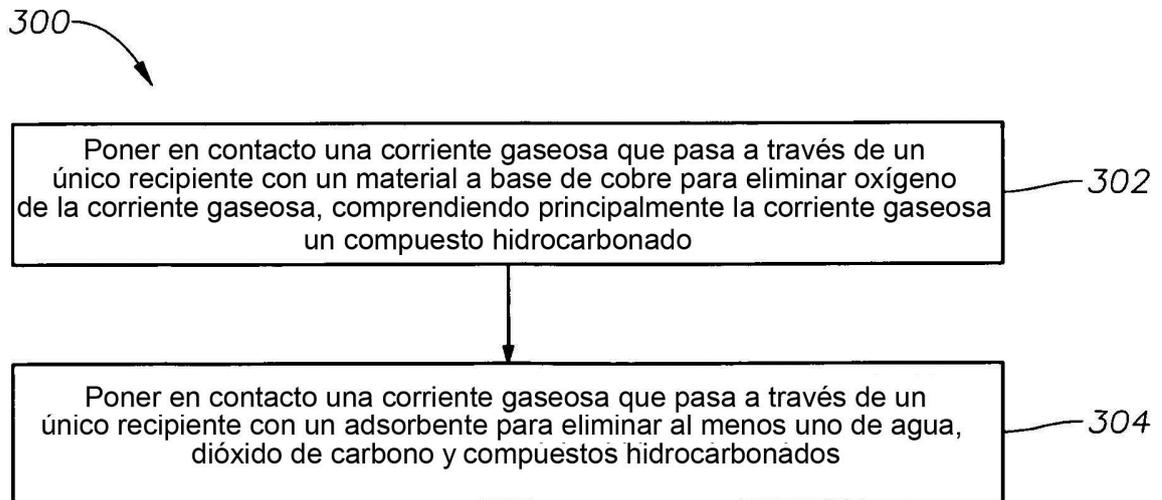


Fig. 4

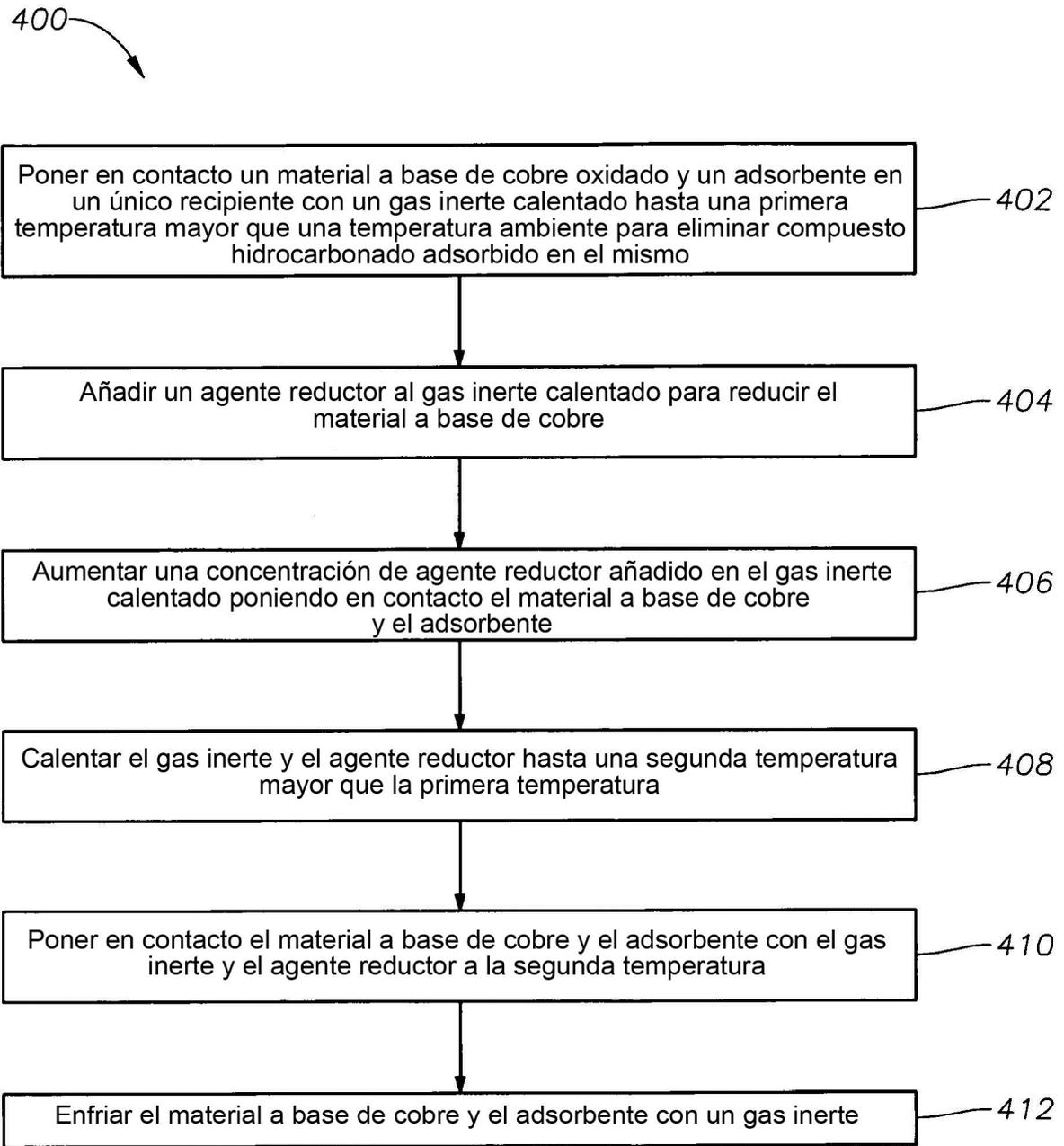


Fig. 5