

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 707 586**

51 Int. Cl.:

**C07C 7/11** (2006.01)  
**C10G 21/20** (2006.01)  
**C10G 21/16** (2006.01)  
**C10G 21/27** (2006.01)  
**C08F 6/02** (2006.01)  
**C07C 7/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.01.2013 PCT/EP2013/051363**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.08.2013 WO13110719**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.01.2013 E 13700940 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 2807135**

54 Título: **Purificación de una corriente de hidrocarburos**

30 Prioridad:

**26.01.2012 EP 12152651**

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

**04.04.2019**

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY  
(100.0%)  
Zone Industrielle C  
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**ECKHOUT, KAREL y  
RICHET, MARC**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 707 586 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**

Purificación de una corriente de hidrocarburos

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de una corriente de hidrocarburos purificada poniendo en contacto una corriente de hidrocarburos, que está contaminada con uno o más compuestos de organoaluminio, con un agente químico seleccionado específicamente capaz de reaccionar con dicho uno o más compuestos de organoaluminio.

**El problema técnico y el estado de la técnica.**

10 Los compuestos de organoaluminio comenzaron a entrar en el uso industrial solo en la segunda parte del siglo XX. Esto se debió principalmente al hecho de que son relativamente difíciles de producir y altamente reactivos, lo que plantea dificultades con respecto a su manejo en un entorno industrial. Hoy en día, sin embargo, se utilizan habitualmente en una serie de procedimientos químicos, de los cuales los más importantes son los procedimientos de polimerización, especialmente la polimerización de olefinas.

15 La polimerización de olefinas se puede realizar en una zona de polimerización generalmente bajo temperaturas y presiones elevadas utilizando, por ejemplo, catalizadores de polimerización de Ziegler-Natta o catalizadores de polimerización con base en metalloceno. Los catalizadores de polimerización de Ziegler-Natta generalmente comprenden un haluro de titanio sobre un soporte de haluro de magnesio. Como tal, están inactivos y requieren un cocatalizador para poder polimerizar. Los cocatalizadores más utilizados son los compuestos de organoaluminio. Los catalizadores de polimerización con base en metalloceno generalmente comprenden un metalloceno sobre un  
20 soporte, por ejemplo una sílice. Para la polimerización también deben activarse, lo que se hace con frecuencia con alquilalumoxanos, de los cuales metilalumoxano (MAO) es el más utilizado. Los procedimientos de polimerización incluyen procedimientos de pasta, en los que la polimerización se realiza en un diluyente inerte, y procedimientos a granel, en los que la polimerización se realiza en la misma olefina. Un ejemplo de un procedimiento de pasta es la polimerización o copolimerización de etileno o propileno en uno o más diluyentes de hidrocarburos inertes. Un  
25 ejemplo de la polimerización a granel es la polimerización del propileno.

Después de la polimerización, los polímeros se retiran de la zona de polimerización en la forma de un efluente, que comprende polímero, olefina, uno o más compuestos de organoaluminio y uno o más diluyentes opcionales. La olefina y los diluyentes se separan del polímero mediante evaporación instantánea, por ejemplo reduciendo la  
30 presión, y extrayendo olefina y diluyente en forma gaseosa. Desafortunadamente, la olefina y diluyente extraídos en general no son puros y pueden contener contaminantes, tal como por ejemplo los compuestos de organoaluminio ya mencionados.

La presencia de dichos contaminantes, particularmente la presencia de compuestos de organoaluminio altamente reactivos, limita severamente el posible uso adicional de la olefina o diluyente recuperado o ambos debido a  
35 problemas tal como la precipitación de alúmina, corrosión y otros. Además, la presencia de compuestos de organoaluminio también puede ser perjudicial y limitar el uso de equipos corriente abajo, como por ejemplo una unidad de separación de membrana. En el caso del propano, los ejemplos de uso adicional potencial incluyen el uso como gas combustible, gas de cocraqueo o como gas licuado de petróleo (GLP). Los compuestos de organoaluminio pueden eliminarse de la corriente del producto inyectando, por ejemplo, agua o alcoholes u otros compuestos que se sabe que reaccionan irreversiblemente con los compuestos de organoaluminio y, por lo tanto, los desactivan. En  
40 caso de inyección de agua, se requieren precipitación consecutiva de alúmina y filtración para eliminar la alúmina de la corriente de hidrocarburos. Sin embargo, la filtración de alúmina es muy difícil, y la inyección de pequeñas cantidades de agua en dicha corriente conduce a un bloqueo frecuente en el punto de inyección. En consecuencia, tal sistema es difícil de operar y requiere un alto mantenimiento.

El documento GB2007680 divulga el lavado de la pasta de polimerización resultante de la polimerización de  
45 propileno con hidrocarburos insaturados en presencia de un sistema de catalizador que consiste en tricloruro de titanio activado y un compuesto de organoaluminio con un alcohol C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> y propileno líquido para desactivar el catalizador y separar los polímeros insolubles en pasta de polímeros solubles en pasta y productos de reacción de catalizador residual y alcohol. El documento GB837088 divulga la separación del 2-metil-1-buteno del propeno y un residuo de alquilaluminio, la reacción del residuo de alquilaluminio con etileno en presencia de un catalizador de  
50 hidrogenación de Ni y el fraccionamiento de la mezcla de reacción para recuperar 2-metil-1-buteno, etileno y propeno, así como trietilaluminio. El documento FR2581987 divulga la eliminación de compuestos de Al, Ni y Cl de un producto hidrocarbonado líquido obtenido por oligomerización en fase líquida de mono-olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> en presencia de un catalizador obtenido por interacción de un compuesto de Ni soluble en hidrocarburos con un cloruro de organoaluminio. El documento US3271380 divulga la eliminación de residuos de catalizador de efluentes de  
55 polimerización en pasta que contienen polímeros tales como polipropileno suspendido en monómeros líquidos tales como propileno y sistemas de catalizador que contienen haluro de alquil aluminio tal como cloruro de dietilaluminio por extracción con un epóxido halogenado tal como epiclorhidrina. Los problemas asociados con la presencia de compuestos de organoaluminio en el gas de escape de un procedimiento químico pueden evitarse, por ejemplo,

quemando el gas de escape en una bengala. Sin embargo, en vista del agotamiento de los recursos naturales y la reducción de las emisiones, tal eliminación simple ya no es una alternativa fácilmente aceptada.

5 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es superar estos inconvenientes y proporcionar un procedimiento de purificación de una corriente de hidrocarburos contaminada que comprende uno o más compuestos de organoaluminio.

Adicionalmente, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento de eliminación al menos parcial de uno o más compuestos de organoaluminio de una corriente de hidrocarburos.

10 En otras palabras, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de purificación de una corriente de hidrocarburos que comprende uno o más compuestos de organoaluminio, de tal manera que el contenido de aluminio en la corriente de hidrocarburos purificada resultante sea menor que en la corriente de hidrocarburos contaminada, es decir, la corriente de hidrocarburos antes de la purificación.

Un objeto particular de la presente invención es proporcionar un procedimiento de purificación de una corriente de hidrocarburos que comprende propano.

15 Un objeto preferido de la presente invención es proporcionar un procedimiento de purificación de una corriente de hidrocarburos que comprenda uno o más compuestos de organoaluminio de manera que la corriente de hidrocarburos purificada tenga un contenido de aluminio adaptado para el uso adicional de la corriente de hidrocarburos purificada, por ejemplo de a lo sumo 10 ppm o 5 ppm o 4 ppm o 3 ppm o 2 ppm o 1 ppm.

### Breve descripción de la invención

20 Se ha encontrado que los objetos anteriores pueden alcanzarse ya sea individualmente o en cualquier combinación poniendo en contacto una corriente de hidrocarburos contaminada que comprende uno o más compuestos de organoaluminio con un agente químico específicamente seleccionado.

Por lo tanto, la presente solicitud divulga un procedimiento de producción de una corriente de hidrocarburos purificada, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de

25 (i) poner en contacto en un recipiente de contacto una corriente de hidrocarburos contaminada y un agente químico, en el que la temperatura en el recipiente de contacto está por encima del punto de ebullición de la corriente de hidrocarburos contaminada, en el que la corriente de hidrocarburos contaminada comprende uno o más compuestos de organoaluminio y el agente químico es capaz de reaccionar con dicho uno o más compuestos organoaluminio, produciendo así una corriente de hidrocarburos purificada; y

30 (ii) retirar dicha corriente de hidrocarburos purificada de dicho recipiente de contacto, donde el procedimiento se caracteriza porque dicho agente químico se selecciona del grupo que consiste en  $H-X^1$ ,  $X^1-A^1-X^2$ ,  $X^1-A^1-A^2-X^2$  y  $X^1-A^3 = A^4-X^2$ , en las que

-  $A^1$  y  $A^2$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en  $CR^1R^2$ ,  $C = O$  y  $NR^1$ , de los cuales se prefieren  $CR^1R^2$  y  $C=O$  y el más preferido es  $CR^1R^2$ ;

35 -  $A^3$  y  $A^4$  se seleccionan ya sea independientemente del grupo que consiste en  $CR^1$  y  $N$  o alternativamente ambos,  $A^3$  y  $A^4$  son parte formadora de carbono de un anillo aromático o sistema de anillo fusionado; de los cuales se prefiere que  $A^3$  y  $A^4$  sean  $CR^1$  o  $A^3$  y  $A^4$  son parte formadora de carbono de un anillo aromático o sistema de anillo fusionado;

40 -  $X^1$  y  $X^2$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en  $OR^1$ ,  $SR^1$ ,  $=NR^1$ ,  $NR^1R^2$ ,  $PR^1R^2$ ,  $C(=O)R^1$ ,  $C(=O)OR^1$ ,  $OC(=O)R^1$ ,  $C(=O)NR^1R^2$  y  $NR^1C(=O)R^2$ , de los cuales  $OR^1$ ,  $=NR^1$ ,  $NR^1R^2$ ,  $C(=O)OR^1$  y se prefieren  $C(=O)NR^1R^2$ ; y

-  $R^1$  y  $R^2$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, arilo, alquilo sustituido y arilo sustituido, en el que alquilo sustituido representa un alquilo sustituido con  $X^1$  y arilo sustituido indica un arilo sustituido con  $X^1$ ; con la condición de que  $H-X^1$  no es HOH.

### Breve descripción de los dibujos

45 La **Figura 1** muestra una representación esquemática a manera de ejemplo no limitativo del presente procedimiento con el recipiente de contacto siendo del tipo de plato de ducha.

La **Figura 2** muestra una representación esquemática a manera de ejemplo no limitativo del presente procedimiento de purificación de una corriente de hidrocarburos contaminada como parte de una planta de polimerización de olefinas.

50 La **Figura 3** es un gráfico que muestra el aumento en la concentración de TEAL, dado como % en peso con respecto al peso total de la solución, en la solución de Atmer 168 en el transcurso de una prueba, en la que se

purificó una corriente de propano contaminado que comprende TEAL.

### Descripción detallada de la invención

El término "hidrocarburo" se usa para denotar un compuesto químico que consiste en átomos de hidrógeno y átomos de carbono solamente.

5 El término "corriente de hidrocarburos" como se usa aquí denota una corriente que comprende uno o más hidrocarburos como se define a continuación. La corriente de hidrocarburos comprende preferiblemente al menos 90 % en peso, más preferiblemente al menos 95 %, incluso más preferiblemente al menos 97 % en peso y lo más preferiblemente al menos 99 % en peso, con respecto al peso total de dicha corriente de hidrocarburos, del uno o más hidrocarburos.

10 Preferiblemente, los hidrocarburos usados en aquí tienen un peso molecular de a lo sumo 250 g/mol, más preferiblemente de a lo sumo 200 g/mol y lo más preferiblemente de a lo sumo 150 g/mol. Preferiblemente, los hidrocarburos usados aquí tienen un peso molecular de al menos 10 g/mol y lo más preferiblemente de al menos 20 g/mol.

15 Preferiblemente, la corriente de hidrocarburos comprende al menos uno del grupo que consiste en olefinas, alcanos e hidrocarburos aromáticos. Lo más preferiblemente, la corriente de hidrocarburos comprende al menos una olefina o un alcano.

20 Las olefinas preferidas son olefinas que tienen de uno a diez átomos de carbono. Las olefinas más preferidas se seleccionan del grupo que consiste en etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 1-penteno, 2-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 2-octeno, 3-octeno, noneno, deceno y 1,3-butadieno. Incluso olefinas más preferidas se seleccionan del grupo que consiste en etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Incluso olefinas aún más preferidas son etileno y propileno. La olefina más preferida es el propileno.

25 Los alcanos preferidos son alcanos que tienen de uno a diez átomos de carbono. Los alcanos más preferidos se seleccionan del grupo que consiste en metano, etano, propano, butano, iso-butano, pentano, hexano, heptano y octano. Incluso los alcanos más preferidos son aquellos que tienen de uno a cuatro átomos de carbono. Los alcanos aún más preferidos son etano, propano, n-butano e iso-butano. Los alcanos más preferidos son propano e iso-butano.

Los hidrocarburos aromáticos preferidos se seleccionan del grupo que consiste en benceno, tolueno, xileno (orto-, meta- y para-xileno) y estireno.

30 La presente corriente de hidrocarburos también puede comprender una mezcla de, por ejemplo, una olefina como se definió anteriormente y un alcano como se definió anteriormente. Un ejemplo no limitante de una mezcla de una olefina y un alcano es una mezcla de propileno y propano, o una mezcla de etileno y etano, o una mezcla de etileno e iso-butano, o una mezcla de etileno, hexano e iso-butano, o una mezcla de etileno, buteno e iso-butano.

El término "reaccionar" se usa de manera general y puede, por ejemplo, denotar la formación de enlaces químicos covalentes, así como la formación de enlaces coordinativos.

35 Los términos "purificación" o "purificando" o "purificar" se utilizan para denotar la eliminación al menos parcial de compuestos de organoaluminio de una corriente de hidrocarburos contaminada que comprende uno o más compuestos de organoaluminio.

40 A lo largo de esta solicitud, el contenido de aluminio se indica en ppm de Al con respecto al peso total de la corriente de hidrocarburos. Se observa que el "contenido de aluminio" se refiere al peso respectivo de aluminio solamente, no al peso total respectivo de compuestos de organoaluminio.

45 El presente procedimiento de producción de una corriente de hidrocarburos purificada comprende las etapas de (i) poner en contacto en un recipiente de contacto una corriente de hidrocarburos contaminado y un agente químico, produciendo así una corriente de hidrocarburos purificada, y (ii) extraer dicha corriente de hidrocarburo purificada de dicho recipiente de contacto. Dicha corriente de hidrocarburos contaminada comprende uno o más compuestos de organoaluminio. El término "agente químico" como se usa en aquí también se puede leer en el sentido de "al menos un agente químico", aunque se prefiere un solo agente químico. El término "corriente de hidrocarburos contaminada" se utiliza para indicar una corriente de hidrocarburo que comprende uno o más compuestos de organoaluminio antes de ponerse en contacto en el recipiente de contacto con el agente químico. El término "corriente de hidrocarburo purificada" se usa para indicar una corriente de hidrocarburo después de haber sido contactado con el agente  
50 químico.

Preferiblemente, dicho uno o más compuestos de organoaluminio comprendidos en la corriente de hidrocarburos contaminada se seleccionan del grupo que consiste en compuestos de organoaluminio representados por la fórmula general  $R_{3-n}AlX_n$  (I), en la que cada R se selecciona independientemente de alquilo que tiene de uno a diez átomos de carbono, cada X es independientemente un átomo de halógeno, y n es 0, 1 o 2; alquilalumoxanos en los que el

alquilo se selecciona de alquilo que tiene de uno a diez átomos de carbono; y mezclas de ambos.

Ejemplos de grupos alquilo que tienen de uno a diez átomos de carbono son metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, tert-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo y decilo. .

5 Con respecto a los compuestos de organoaluminio de fórmula general (I), preferiblemente R es un alquilo que tiene de uno a seis átomos de carbono, tal como por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, tert-butilo, pentilo y hexilo. Lo más preferiblemente, R es etilo.

Con respecto a los compuestos de organoaluminio de fórmula general (I), preferiblemente X se selecciona del grupo que consiste en flúor, cloro, bromo y yodo. Lo más preferiblemente X es cloro.

10 Con respecto a los compuestos de organoaluminio de fórmula general (I), preferiblemente n es 0 o 1, y lo más preferiblemente n es 0.

Los compuestos de organoaluminio a manera de ejemplo de fórmula general (I) incluyen trimetilaluminio ( $\text{Me}_3\text{Al}$ ), trietilaluminio ( $\text{Et}_3\text{Al}$ , a menudo denominado "TEAL"), tri-n-propilaluminio ( $\text{nPr}_3\text{Al}$ ), tri-iso-propilaluminio ( $\text{iPr}_3\text{Al}$ ), tri-nbutilaluminio ( $\text{nBu}_3\text{Al}$ ), tri-iso-butilaluminio ( $\text{iBu}_3\text{Al}$ , frecuentemente referido como "TIBAL"), tri-sec-butilaluminio ( $\text{secBu}_3\text{Al}$ ), y tri-octil-aluminio. El trietilaluminio es el más preferido.

15 Los alquilalumoxanos pueden producirse por hidrólisis del trialquilaluminio respectivo. Los ejemplos preferidos de alquilalumoxanos incluyen metilalumoxano (MAO), etilalumoxano, n-propilalumoxano, iso-propilalumoxano, n-butilalumoxano, isobutilalumoxano, sec-butilalumoxano y octilalumoxano. El metilalumoxano (MAO) es el más preferido.

20 El agente químico utilizado en el presente procedimiento debe ser capaz de reaccionar con tales compuestos de organoaluminio.

25 Para los propósitos de la presente solicitud, el término "capaz de reaccionar" se usa para indicar que el equilibrio entre los reactivos, es decir, el agente químico y los compuestos de organoaluminio, y los productos se encuentran casi completamente en el lado del producto. Preferiblemente, al menos 90 % en moles de la cantidad inicial de reactivos está presente como producto, más preferiblemente al menos 95 % en moles, incluso más preferiblemente al menos 97 % en moles, y lo más preferiblemente al menos 99 % en moles.

El agente químico comprende al menos un compuesto seleccionado de la lista que consiste en  $\text{H-X}^1$ ,  $\text{X}^1\text{-A}^1\text{-X}^2$ ,  $\text{X}^1\text{-A}^1\text{-A}^2\text{-X}^2$  y  $\text{X}^1\text{-A}^3 = \text{A}^4\text{-X}^2$ , en las que

-  $\text{A}^1$  y  $\text{A}^2$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en  $\text{CR}^1\text{R}^2$ ,  $\text{C=O}$  y  $\text{NR}^1$ , de los cuales se prefieren  $\text{CR}^1\text{R}^2$  y  $\text{C=O}$  y  $\text{CR}^1\text{R}^2$  es el más preferido;

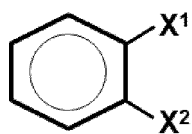
30 -  $\text{A}^3$  y  $\text{A}^4$  se seleccionan ya sea independientemente del grupo que consiste en  $\text{CR}^1$  y  $\text{N}$  o alternativamente ambos,  $\text{A}^3$  y  $\text{A}^4$  son parte formadora de carbono de un anillo aromático o sistema de anillo fusionado; de los cuales se prefiere que  $\text{A}^3$  y  $\text{A}^4$  sean  $\text{CR}^1$  o  $\text{A}^3$  y  $\text{A}^4$  sean parte formadora de carbono de un anillo aromático o sistema de anillo fusionado;

35 -  $\text{X}^1$  y  $\text{X}^2$  son seleccionados independientemente del grupo que consiste en  $\text{OR}^1$ ,  $\text{SR}^1$ ,  $=\text{NR}^1$ ,  $\text{NR}^1\text{R}^2$ ,  $\text{PR}^1\text{R}^2$ ,  $\text{C(=O)R}^1$ ,  $\text{C(=O)OR}^1$ ,  $\text{OC(=O)R}^1$ ,  $\text{C(=O)NR}^1\text{R}^2$  y  $\text{NR}^1\text{C(=O)R}^2$ , de los cuales  $\text{OR}^1$ ,  $=\text{NR}^1$ ,  $\text{NR}^1\text{R}^2$ ,  $\text{C(=O)OR}^1$  y  $\text{C(=O)NR}^1\text{R}^2$  se prefieren; y

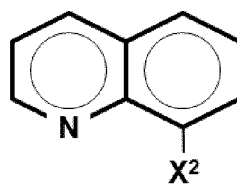
-  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  son seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, arilo, alquilo sustituido y arilo sustituido, en los que alquilo sustituido denota un alquilo sustituido con  $\text{X}^1$  y arilo sustituido denota un arilo sustituido con  $\text{X}^1$ ;

40 con la condición de que  $\text{H-X}^1$  no es HOH.

45 Los componentes  $\text{A}^1$ ,  $\text{A}^2$ ,  $\text{A}^3$ ,  $\text{A}^4$ ,  $\text{X}^1$ ,  $\text{X}^2$ ,  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  se pueden elegir de modo que se puedan formar uno o más anillos, saturados o insaturados, preferiblemente de seis miembros. Opcionalmente, dichos anillos también pueden estar fusionados. Por ejemplo, en el componente  $\text{A}^1$  de  $\text{X}^1\text{-A}^1\text{-X}^2$ , y en el componente  $\text{A}^1$  o el componente  $\text{A}^2$  de  $\text{X}^1\text{-A}^1\text{-A}^2\text{-X}^2$  o ambos pueden ser un anillo de ciclohexilo. O por ejemplo, en  $\text{X}^1\text{-A}^1\text{-A}^2\text{-X}^2$   $\text{A}^1$  y  $\text{A}^2$  siendo ambos  $\text{CR}^1\text{R}^2$ , ambos sustituyentes  $\text{R}^1$  juntos pueden formar  $-(\text{CH}_2)_4-$ , lo que resulta en un anillo de ciclohexilo. O por ejemplo, el compuesto  $\text{X}^1\text{-A}^3 = \text{A}^4\text{-X}^2$  con  $\text{A}^3$  y  $\text{A}^4$  que forman un anillo de benceno orto-disustituido como se muestra en la fórmula (II) a continuación. O por ejemplo, en el componente  $\text{X}^1$  de  $\text{X}^1\text{-A}^3 = \text{A}^4\text{-X}^2$  puede ser  $=\text{NR}^1$ , los componentes  $\text{A}^3$  y  $\text{A}^4$  pueden ser  $\text{CR}^{1'}$  y  $\text{CR}^{1''}$ , con  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^{1'}$  y  $\text{R}^{1''}$  elegidos de tal manera que el compuesto resultante es un derivado de quinolina, un ejemplo de lo cual se muestra en la fórmula (III) a continuación.



(II)



(III)

Se observa que, como se muestra en la fórmula (III), =NR<sup>1</sup> también puede indicar que el átomo de nitrógeno forma parte de un anillo aromático o un sistema de anillo aromático fusionado.

5 Con respecto a R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> en caso de que sean un alquilo sustituido: Preferiblemente, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son seleccionados independientemente del grupo que consiste en (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>m</sub>-R<sup>3</sup>, (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S)<sub>m</sub>-R<sup>3</sup>, (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NR<sup>3</sup>)<sub>m</sub>-R<sup>3</sup>, (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-PR<sup>3</sup>)<sub>m</sub>-R<sup>3</sup>, (-CH<sub>2</sub>-C(=O))<sub>m</sub>-R<sup>3</sup>, (-CH<sub>2</sub>-C(=O)O)<sub>m</sub>-R<sup>3</sup>, (-CH<sub>2</sub>-OC(=O))<sub>m</sub>-R<sup>3</sup>, (-CH<sub>2</sub>-C(=O)NR<sup>3</sup>)<sub>m</sub>-R<sup>3</sup> y (-CH<sub>2</sub>-NR<sup>3</sup>C(=O))<sub>m</sub>-R<sup>3</sup>, en los que m es un número que varía de 1 a 400, y en un aspecto es 1 o 2 o 3, y R<sup>3</sup> se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, arilo y alquilo que tiene de 1 a 40 átomos de carbono. Con respecto a R<sup>3</sup>, el arilo preferido es fenilo.

10 Con respecto a R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> en caso de que sean un arilo sustituido: Preferiblemente, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en -(Ph-O)<sub>m</sub>-R<sup>3</sup>, (-Ph-S)<sub>m</sub>-R<sup>3</sup>, (-Ph-NR<sup>3</sup>)<sub>m</sub>-R<sup>3</sup>, (-Ph-PR<sup>3</sup>)<sub>m</sub>-R<sup>3</sup>, (-Ph-C(=O))<sub>m</sub>-R<sup>3</sup>, (-Ph-C(=O)O)<sub>m</sub>-R<sup>3</sup>, (-Ph-OC(=O))<sub>m</sub>-R<sup>3</sup>, (-Ph-C(=O)NR<sup>3</sup>)<sub>m</sub>-R<sup>3</sup> y (-Ph-NR<sup>3</sup>C(=O))<sub>m</sub>-R<sup>3</sup>, en los que Ph es un fenileno, m es un número que varía de 1 a 400, y en un aspecto es 1 o 2 o 3, y R<sup>3</sup> se selecciona de el grupo que consiste en hidrógeno, arilo y alquilo que tiene de 1 a 40 átomos de carbono. Más preferiblemente, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son seleccionados independientemente del grupo que consiste en -(Ph-O)<sub>m</sub>-R<sup>3</sup>, (-Ph-NR<sup>3</sup>)<sub>m</sub>-R<sup>3</sup>, (-Ph-C(=O)O)<sub>m</sub>-R<sup>3</sup>, (-Ph-OC(=O))<sub>m</sub>-R<sup>3</sup>, (-Ph-C(=O)NR<sup>3</sup>)<sub>m</sub>-R<sup>3</sup> y (-Ph-NR<sup>3</sup>C(=O))<sub>m</sub>-R<sup>3</sup>. Con respecto a R<sup>3</sup>, el arilo preferido es fenilo.

Con respecto a R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, el arilo más preferido es un orto-fenileno. Después de la nomenclatura IUPAC, el término "fenileno" se refiere al radical bivalente de benceno, donde dicho radical tiene la fórmula general C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. El orto-fenileno puede estar representado por "1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>".

20 Más preferiblemente, dicho agente químico se selecciona del grupo que consiste en X<sup>1</sup>-CR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>-X<sup>2</sup>, X<sup>1</sup>-NR<sup>6</sup>-X<sup>2</sup>, X<sup>1</sup>-C(=O)-C(=O)-X<sup>2</sup>, X<sup>1</sup>-CR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>-CR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>-X<sup>2</sup> y X<sup>1</sup>-CR<sup>7</sup>=CR<sup>7</sup>-X<sup>2</sup>, en las que

- X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> son seleccionados independientemente del grupo que consiste en OR<sup>1</sup>, SR<sup>1</sup>, =NR<sup>1</sup>, NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, PR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, C(=O)R<sup>1</sup>, C(=O)OR<sup>1</sup>, OC(=O)R<sup>1</sup>, C(=O)NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> y NR<sup>1</sup>C(=O)R<sup>2</sup>, de los cuales OR<sup>1</sup>, =NR<sup>1</sup>, NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, C(=O)OR<sup>1</sup> y C(=O)NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> se prefieren;

25 - R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, arilo, alquilo sustituido y arilo sustituido, en los que alquilo sustituido denota un alquilo sustituido con X<sup>1</sup> y arilo sustituido denota un arilo sustituido con X<sup>1</sup> y preferiblemente son como se definen anteriormente;

30 - R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, arilo y alquilo sustituido, con alquilo sustituido como se define anteriormente con m siendo 1 o 2 o 3; cualquier R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> en el mismo átomo de carbono o los átomos de carbono vecinos pueden formar juntos un anillo saturado o insaturado, preferiblemente de seis miembros, se prefiere de ciclohexilo;

- R<sup>6</sup> es hidrógeno, alquilo, arilo y alquilo sustituido, con alquilo sustituido como se define anteriormente con m siendo 1 o 2 o 3;

35 - R<sup>7</sup> se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, arilo y alquilo sustituido, con alquilo sustituido como se define anteriormente con m siendo 1 o 2 o 3; dos grupos R<sup>7</sup> en átomos de carbono vecinos pueden formar juntos un anillo saturado o insaturado, preferiblemente de seis miembros, de los cuales se prefieren ciclohexenilo y fenileno.

Aún más preferiblemente, dicho agente químico se selecciona del grupo que consiste en las siguientes clases de compuestos

40 (A) HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>m</sub>-H, en la que m es desde 0 a 400;

(B) (R<sup>8</sup>OOC-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-CHR<sup>9</sup>-CHR<sup>9</sup>-N(-CH<sub>2</sub>-COOR<sup>8</sup>)<sub>2</sub>, en la que R<sup>8</sup> se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, arilo y alquilo que tienen de 1 a 40 átomos de carbono, y más preferiblemente R<sup>8</sup> se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo y tert-butilo; y lo más preferiblemente R<sup>8</sup> es hidrógeno; y en la que R<sup>9</sup> es hidrógeno o -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-;

45 (C) una sal metálica de (HOOC-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-CHR<sup>9</sup>-CHR<sup>9</sup>-N(-CH<sub>2</sub>-COOH)<sub>2</sub>, en la que el metal es preferiblemente Na; y en la que R<sup>9</sup> es ya sea hidrógeno o -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-;

(D) alquilaminas etoxiladas de fórmula  $(C_pH_{2p+1})_qN(CH_2-CH_2-OH)_{3-q}$  con p estando en el intervalo de 1 a 30, más preferiblemente en el intervalo de 10 a 20; y q siendo 0, 1 o 2;

(E)  $N(CH_2-COOH)_3$ ,  $R^{10}N(CH_2-COOH)_2$ ,  $R^{10}_2N(CH_2-COOH)$  y las respectivas sales de sodio, en las que  $R^{10}$  se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, arilo y alquilo que tiene de 1 a 40 átomos de carbono; y

5 (F)  $X^3-A^5-X^4-(A^6-X^4)_n-X^5$ , en la que  $A^5$  y  $A^6$  pueden ser independientemente seleccionados del grupo que consiste en  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH=CH-$  y orto-fenileno; y en la que  $X^3$  y  $X^5$  son independientemente  $OX^6$  o  $NX^6X^7$  y  $X^4$  es O u  $NX^6$ , con  $X^6$  y  $X^7$  siendo independientemente seleccionados del grupo que consiste en  $-CH_2-COOR^{11}$ ,  $-CH_2-CH_2-OR^{11}$ ,  $-CH_2-CH_2-NR^{11}_2$  y  $-CH_2-C(=O)NR^{11}_2$ , en las que n está en el intervalo de 0 a 400, más preferiblemente n está en el intervalo de 1 a 10, aún más preferiblemente n es 0, 1, 2, 3, 4 o 5, y lo más preferiblemente n es 1 o 2; y en los que  $R^{11}$  se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, arilo y alquilo que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, con  $R^{11}$  siendo más preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, arilo y alquilo que tienen de uno a diez átomos de carbono, y con  $R^{11}$  siendo lo más preferiblemente hidrógeno; en los que las unidades consecutivas  $-CH_2-CH_2-X^4$  pueden diferir unas de otras;

10 (G) beta-dicetonas y derivados de beta-dicetona de fórmula  $R^{12}-C(=O)-CR^{13}R^{14}-C(=O)-R^{15}$  o de fórmula  $X^6-C(=O)-CR^{13}R^{14}-C(=O)-X^7$ , en las que  $X^6$  y  $X^7$  son independientemente  $OR^{12}$  o  $NR^{12}R^{13}$ , y en los  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  y  $R^{15}$  son seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, arilo y alquilo que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, preferiblemente son seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, arilo y alquilo que tienen de uno a diez átomos de carbono;

(H) 1,2-dihidroxibenceno; y

20 (J) 8- $X^8$ -quinolina, en la que  $X^8$  se selecciona del grupo que consiste en OH y  $NR^{16}_2$  con  $R^{16}$  seleccionado del grupo que consiste en se prefiere hidrógeno y metilo con hidrógeno.

Los ejemplos específicos para (A) incluyen glicol y polietilen glicol, donde dicho polietilen glicol tiene un peso molecular preferido de al menos 100 y de a lo sumo 5000, más preferiblemente de a lo sumo 4000 o 3000, aún más preferiblemente de a lo sumo 2000 y lo más preferiblemente de a lo sumo 1000 g/mol.

25 Los ejemplos específicos para (B) y (C) incluyen  $(HOOC-CH_2)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2-COOH)_2$  (ácido etilendiaminotetraacético, EDTA, número CAS 60-00-4), ácido ciclohexanodiaminotetraacético y sus respectivas sales de sodio.

30 Los ejemplos específicos para (D) incluyen los siguientes compuestos de fórmula general  $(C_pH_{2p+1})N(CH_2-CH_2-OH)_2$ , en la que p es de 12 a 18 (N-(alquil  $C_{12}-C_{18}$ )bis(2-hidroxi)etil)amina, número CAS 71786-60-2). Dichos compuestos están disponibles comercialmente, por ejemplo, como Atmer 163 (número CAS 107043-84-5) o Armostat 400 (N-(alquil  $C_{12}-C_{14}$ )bis(2-hidroxi)etil)amina, número CAS 61791-31-9) o Armostat 300 (N-(alquil  $C_{14}-C_{18}$ )bis(2-hidroxi)etil)amina, número CAS 61791-44-4).

Los ejemplos específicos para (E) incluyen  $N(CH_2-COOH)_3$  (ácido nitrilotriacético, número CAS 139-13-9) y las respectivas sales de sodio.

35 Los ejemplos específicos para (F) incluyen  $(HOOC-CH_2)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2-COOH)-CH_2-CH_2-N(CH_2-COOH)_2$  (ácido dietilentriaminopentaacético, DTPA, número CAS 67-43-6),  $(HOOCCH_2)_2N-(CH_2-CH_2-O)_2-CH_2-CH_2-N(CH_2-COOH)_2$  ácido (etilenbis(oxietilenonitrilo)tetraacético, EGTA, número CAS 67-42-5),  $(HOOC-CH_2)_2N-(1,2-C_6H_4)-O-CH_2-CH_2-O-(1,2-C_6H_4)-N(CH_2-COOH)_2$  ácido (2,2'-(etilendioxi)dianilina-N,N,N',N'-tetraacético, BAPTA, número CAS 85233-19-8),  $[(HOOC-CH_2)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2-COOH)-CH_2]_2$  (ácido trietilentetrametaminahexacético, TTHA, número CAS 869-52-3), y  $(HOOC-CH_2)_2NCH_2-CH_2-N(CH_2-COOH)(CH_2-CH_2-OH)$  (N-(2-hidroxi)etil) etilendiamina-N,N, N'-ácido triacético, HEDTA) y la sal trisódica respectiva.

40 Los ejemplos específicos para (J) incluyen 8-quinolinol y 8-amino-quinolina.

Todavía aún más preferiblemente el agente químico se selecciona de clase (A) o clase (D). Lo más preferiblemente, el agente químico se selecciona de la clase (D).

45 Preferiblemente, dicho agente químico se suspende o se disuelve en un líquido, formando así una suspensión o solución, en lo sucesivo denominada "solución", en la que dicho líquido es químicamente inerte hacia compuestos de organoaluminio. Ejemplos de tales diluyentes químicamente inertes son hidrocarburos saturados, tales como, por ejemplo, aceite mineral.

50 Preferiblemente, la concentración de agente químico en dicho líquido es de al menos 5 % en peso y lo más preferiblemente de al menos 10 % en peso, con respecto a la cantidad de dicho líquido. Preferiblemente, dicha concentración es a lo sumo 90 % en peso, más preferiblemente a lo sumo 80 % en peso, aún más preferiblemente a lo sumo 70 % en peso, y lo más preferiblemente a lo sumo 60 % en peso, con respecto a la cantidad de dicho líquido. Alternativamente, también es posible usar el agente químico en forma pura, es decir, sin que el agente químico esté suspendido o disuelto en un líquido. La concentración de agente químico en dicho líquido se da como

% en peso con respecto al peso total de la solución.

El recipiente de contacto utilizado en el presente procedimiento puede ser cualquier recipiente que permita poner en contacto la corriente de hidrocarburos contaminada y el agente químico. Por ejemplo, la corriente de hidrocarburos contaminada simplemente puede burbujearse a través del agente químico o una solución de dicho agente químico.

5 Preferiblemente, dicho recipiente de contacto es un reactor de tanque agitado continuamente o un dispositivo de contacto de gas/líquido del tipo de plato de ducha, prefiriéndose el dispositivo de contacto de gas/líquido del tipo de ducha. Se señala que con respecto al tipo de bandeja o embalaje, cualquier tipo se considera adecuado.

10 Con respecto a las condiciones en el recipiente de contacto, la temperatura en el mismo se encuentra por encima del punto de ebullición de la corriente de hidrocarburos contaminada. Cuando se alimenta al recipiente de contacto, la corriente de hidrocarburos contaminada se calienta preferiblemente con el fin de evitar la condensación en el recipiente de contacto. Dicha condensación podría conducir a una acumulación de líquido en el recipiente de contacto y, eventualmente, a que el recipiente de contacto se vuelva inoperable debido a la presencia de demasiado líquido. Más preferiblemente, la corriente de hidrocarburos contaminada se sobrecalienta cuando se alimenta al recipiente de contacto. El contenido de aluminio de la corriente de hidrocarburos contaminada depende en gran medida del proceso químico y sus respectivas condiciones de proceso, a partir de las cuales se origina la corriente de hidrocarburos contaminada. Por lo tanto, el contenido de aluminio de la corriente de hidrocarburos contaminada puede variar dentro de intervalos muy amplios, por ejemplo, de 1 ppm a 10000 ppm, o por ejemplo de 1 ppm a 1000 ppm. Una corriente de hidrocarburos contaminada que se origina a partir de un procedimiento de polimerización de olefinas puede tener, por ejemplo, un contenido de aluminio de al menos 1 ppm y de a lo sumo 100 ppm.

20 La corriente de hidrocarburo purificada se caracteriza por un contenido de aluminio que es inferior al contenido de aluminio de la corriente de hidrocarburos contaminada. La corriente de hidrocarburo purificada tiene un contenido de aluminio preferiblemente de a lo sumo 90 % en peso o 80 % en peso o 70 % en peso, más preferiblemente de a lo sumo 60 % en peso o 50 % en peso, aún más preferiblemente de a lo sumo 40 % en peso o 30 % en peso, todavía aún más preferiblemente a lo sumo 20 % en peso o 10 % en peso y lo más preferiblemente de a lo sumo 5 % en peso del contenido de aluminio de la corriente de hidrocarburos contaminada. Por ejemplo, si la corriente de hidrocarburos contaminada comprende 100 ppm de aluminio y la corriente de hidrocarburo purificada 10 ppm, el contenido de aluminio de la corriente de hidrocarburo purificada es 10 % en peso del contenido de aluminio de la corriente de hidrocarburos contaminada.

30 La extensión de la reducción del contenido de aluminio de la corriente de hidrocarburos contaminada a la corriente de hidrocarburos purificada se puede controlar, por ejemplo, mediante la concentración de la solución de agente químico o por el tiempo de residencia de la corriente de hidrocarburos contaminada en el recipiente de contacto. Al cambiar estos parámetros, el contenido de aluminio de la corriente de hidrocarburos purificada puede dirigirse de manera tal que la concentración de compuestos de organoaluminio en la corriente de hidrocarburos purificada sea tal que el hidrocarburo purificado sea adecuado para el uso adicional previsto. Por ejemplo, el contenido de aluminio de la corriente de hidrocarburos purificada es preferiblemente a lo sumo 10 ppm, más preferiblemente a lo sumo 5 ppm o 4 ppm, aún más preferiblemente a lo sumo 3 ppm, todavía aún más recomendado a lo sumo a 2 ppm, y lo más preferiblemente a lo sumo 1 ppm.

40 El contenido de aluminio de una corriente de hidrocarburo se puede determinar mediante una técnica de plasma acoplado con espectroscopia de emisión atómica. Una muestra de la corriente de hidrocarburo puede, por ejemplo, inyectarse directamente en la llama del espectrómetro de emisión atómica y analizarse como se indica en los procedimientos de prueba.

45 Del recipiente de contacto se recupera una solución que comprende el agente químico y los productos de reacción del agente químico y compuestos de organoaluminio; dicha solución se refiere a continuación como "solución recuperada". Dependiendo del tipo de recipiente de contacto utilizado, dicha recuperación puede realizarse ya sea de forma continua o discontinua. En caso de recuperación discontinua, la solución que comprende un agente químico y los productos de reacción del agente químico y los compuestos de organoaluminio solo se eliminan del recipiente de contacto, de manera segura una vez que la concentración de compuestos de organoaluminio alcanza un nivel demasiado alto. En el caso de recuperación continua, la solución que comprende el agente químico y los productos de reacción del agente químico y los compuestos de organoaluminio se extraen continuamente del recipiente de contacto y puede reintroducirse directamente en el recipiente de contacto o antes de volver a introducirse en el recipiente de contacto, pasar por una etapa intermedia, tal como por ejemplo una etapa de almacenamiento o una etapa de limpieza.

50 En dicha etapa de limpieza, los productos de reacción de los agentes químicos y uno o más compuestos de organoaluminio se eliminan de la corriente. La etapa de limpieza puede realizarse ya sea en una forma continua o en una forma discontinua. En caso de limpieza discontinua, los productos de reacción del agente químico y los compuestos de organoaluminio se dejan acumular hasta que la concentración de compuestos de organoaluminio sea demasiado alta para trabajar de manera segura. En caso de limpieza continua, los productos de reacción del agente químico y los compuestos de organoaluminio se eliminan continuamente de la solución recuperada. En cualquier caso, se prefirió que la concentración de compuestos de organoaluminio sea a lo sumo 25 % en peso, con respecto al peso total de dicha solución recuperada.

60



Si dicha limpieza se realiza de manera continua, la corriente de producto de reacción del agente químico y los compuestos de organoaluminio retirados del recipiente de contacto se descartan directamente y la corriente del agente químico alimentado al recipiente de contacto contiene solo agente químico fresco. Si el agente químico es, por ejemplo,  $C_{12-14}N(CH_2-CH_2-OH)_2$  o  $C_{14/16}N(CH_2-CH_2-OH)_2$ , también se puede imaginar tratar la corriente de producto de reacción del agente químico y los compuestos de organoaluminio con agua para producir alúmina, liberando así el agente químico, que luego puede reciclarse al recipiente de contacto.

Si dicha limpieza se realiza de manera discontinua, los productos de reacción del agente químico y los compuestos de organoaluminio pueden acumularse en el sistema hasta que la concentración de compuestos de organoaluminio en la solución recuperada alcance a lo sumo 25 % en peso, en relación con el peso total de dicha solución recuperada. Se elimina la totalidad de los productos de reacción acumulados y se introduce un agente químico nuevo en el sistema. Cuando se trabaja de manera discontinua, la cantidad de agente químico no utilizado es preferiblemente lo suficientemente alta para permitir el funcionamiento del procedimiento de purificación durante un período más largo, a fin de minimizar las interrupciones.

La **Figura 1** muestra una representación esquemática a manera de ejemplo no limitativa del presente procedimiento con el recipiente de contacto siendo del tipo de plato de ducha. Una corriente (12) de hidrocarburos contaminada se alimenta al recipiente (11) de contacto cerca de su fondo. Un flujo (13) de agente químico se alimenta cerca de la parte superior al recipiente (11) de contacto ya sea en forma pura o como solución o dispersión. En el recipiente (11) de contacto, la corriente de hidrocarburos y el flujo de agente químico corren a contracorriente y, por lo tanto, se ponen en contacto entre sí, permitiendo que el agente químico y el uno o más compuestos de organoaluminio reaccionen y formen los productos de reacción respectivos, y de este modo purificando la corriente de hidrocarburo. Una corriente (14) de hidrocarburo purificada se recupera en cabeza en o cerca de la parte superior del recipiente (11) de contacto. Una corriente (15), que comprende un agente químico sin reaccionar y los productos de reacción del agente químico y compuestos de organoaluminio, se recupera en o cerca del fondo del recipiente de contacto (11).

Preferiblemente, la corriente de hidrocarburos contaminada se origina a partir de un procedimiento de polimerización. En dicho procedimiento de polimerización, al menos un monómero de olefina se polimeriza en una zona de polimerización en un medio de polimerización en presencia de un catalizador de polimerización. Dicho monómero de olefina puede ser como se definió anteriormente en esta solicitud. Dicho medio de polimerización comprende sólidos poliméricos, uno o más compuestos de organoaluminio y al menos un monómero de olefina, que se retiran juntos como efluente de la zona de polimerización. Opcionalmente, el medio de polimerización también puede comprender otros componentes en cantidades menores, tal como por ejemplo hidrógeno. En general, los residuos del catalizador de polimerización se extraen de la zona de polimerización como parte de los sólidos del polímero.

Por lo tanto, un procedimiento preferido para producir una corriente de hidrocarburos purificada comprende las etapas de

(a) polimerizar al menos un monómero de olefina en una zona de polimerización en un medio de polimerización para producir un polímero, comprendiendo dicho medio de polimerización sólidos de polímero, uno o más compuestos de organoaluminio y al menos un monómero de olefina;

(b) retirar de dicha zona de polimerización un efluente que comprende los sólidos poliméricos, el uno o más compuestos de organoaluminio y el al menos un monómero de olefina;

(c) separar de dicho efluente una corriente de hidrocarburos contaminada que comprende al menos un monómero de olefina y uno o más compuestos de organoaluminio;

(d) alimentar al menos parte de la corriente de hidrocarburos contaminada de la etapa anterior a un recipiente de contacto;

(e) poner en contacto en el recipiente de contacto la corriente de hidrocarburos contaminada y un agente químico, en el que la corriente de hidrocarburos contaminada comprende uno o más compuestos de organoaluminio y el agente químico es capaz de reaccionar con dicho uno o más compuestos de organoaluminio, produciendo así una corriente de hidrocarburo purificada y un producto de reacción de dicho uno o más compuestos de organoaluminio y dicho agente químico; y

(f) retirar dicha corriente de hidrocarburos purificada de dicho recipiente de contacto.

Con el fin de reducir el contenido de aluminio en la corriente de hidrocarburo, es necesario que en la etapa (d) al menos parte de la corriente de hidrocarburos contaminada se alimente al recipiente de contacto, en el que la corriente de hidrocarburos contaminada se ponga en contacto posteriormente con el agente químico como se definió anteriormente en esta solicitud. La parte de la corriente de hidrocarburos contaminada que se alimenta al recipiente de contacto en la etapa (d) puede tener la misma composición química que la parte que no se alimenta al recipiente de contacto. Alternativamente, las dos partes pueden tener diferentes composiciones químicas. Dicha diferencia en la composición química se puede obtener, por ejemplo, por destilación de la corriente de hidrocarburos contaminada.

5 La parte de la corriente de hidrocarburos contaminada en contacto con el agente químico es preferiblemente al menos 10 % en peso o al menos 20 % en peso o al menos 30 % en peso, más preferiblemente al menos 40 % en peso o al menos 50 % en peso, aún más preferiblemente al menos el 60 % en peso o al menos 70 % en peso, aún más preferiblemente al menos 80 % en peso o al menos 90 % en peso con respecto al peso total de la corriente de hidrocarburos contaminada. Más preferiblemente, toda la corriente de hidrocarburos contaminada se pone en contacto con el agente químico.

10 Se prefiere que el medio de polimerización en la etapa (a), el efluente en la etapa (b) y la corriente de hidrocarburos contaminada en la etapa (c) comprendan además un diluyente. Los diluyentes adecuados son hidrocarburos que son inertes bajo condiciones de polimerización. Por lo tanto, los diluyentes preferidos son alcanos que tienen de uno a diez átomos de carbono. Ejemplos de tales diluyentes preferidos son metano, etano, propano, butano, iso-butano, pentano, hexano, heptano y octano. Los diluyentes más preferidos se seleccionan del grupo que consiste en propano, butano, iso-butano, pentano y hexano. Se observa que tales diluyentes pueden añadirse intencionalmente o involuntariamente al medio de polimerización. Por ejemplo, debido al hecho de que el propileno comprende comúnmente propano, el medio de polimerización respectivo también puede, por consiguiente, comprender propano.

15 Si tal diluyente está presente, se prefiere que el presente procedimiento comprenda además una etapa de separación, ya sea siguiendo la etapa (c) o la siguiente etapa (f). En dicha etapa de separación, el diluyente y al menos un monómero de olefina se separa de la corriente de hidrocarburos contaminada. Por "separación" se entiende que al menos el 90 % en peso de la cantidad de al menos un monómero de olefina en la corriente de hidrocarburos contaminada se obtiene como una corriente separada.

20 Si dicha etapa de separación sigue a la etapa (c), el procedimiento anterior comprende además la siguiente etapa  
(c') separar el al menos un monómero de olefina de la corriente de hidrocarburos contaminada de la etapa (c).

Si dicha etapa de separación sigue a la etapa (f), el procedimiento anterior comprende además la siguiente etapa

(f') separar el al menos un monómero de olefina de la corriente de hidrocarburos purificada obtenida en la etapa (f).

25 Preferiblemente, la corriente de hidrocarburos contaminada se origina a partir de un procedimiento de polimerización, en el que al menos un monómero de olefina es como se define anteriormente.

Más preferiblemente, la corriente de hidrocarburos contaminada se origina a partir de un procedimiento de polimerización en el que al menos un monómero de olefina es etileno o propileno, y en el que el diluyente -si está presente- se selecciona del grupo que consiste en propano, butano, iso-butano, pentano y hexano.

30 Lo más preferiblemente, la corriente de hidrocarburos contaminada se origina a partir de un procedimiento de polimerización en el que al menos un monómero de olefina es propileno y el diluyente es propano. En este caso, se prefirió que la etapa de separación siga la etapa (f), produciendo así una corriente de hidrocarburos purificada que comprende preferiblemente al menos 60 % en peso, más preferiblemente al menos 70 % en peso u 80 % en peso, aún más preferiblemente al menos 90 % en peso o 95 % en peso, todavía aún más preferiblemente al menos 97  
35 % en peso y lo más preferiblemente al menos 99 % en peso de propano, con un % en peso con respecto al peso total de dicha corriente de hidrocarburos purificada. El resto de dicha corriente de hidrocarburo purificada puede ser otros hidrocarburos como se definió anteriormente.

40 La **Figura 2** muestra una representación esquemática a manera de ejemplo no limitativa de un proceso para la purificación de una corriente de hidrocarburos contaminada, que se origina a partir de un procedimiento de polimerización de olefinas, particularmente para un procedimiento de homo- o copolimerización de etileno o propileno. El al menos un monómero de olefina, catalizador de polimerización, cocatalizador, hidrógeno opcional y diluyente opcional se alimentan a través de una o más entradas (201) al reactor (202) de polimerización, en el que se forma el polímero. Un efluente (203), que comprende sólidos poliméricos, uno o más compuestos de organoaluminio, el al menos un monómero de olefina y -si está presente- el diluyente, se retira del reactor (202) de polimerización. Posteriormente, dicho efluente se introduce en una zona (204) de separación de polímeros, de la cual el polímero (205) se recupera como sólidos, mientras que una corriente (206) de hidrocarburos contaminada comprende los componentes más ligeros del efluente, tal como el monómero de olefina sin reaccionar, el uno o más compuestos de organoaluminio y el diluyente opcional, se recuperan como gas.

50 Opcionalmente y no se muestra, la corriente (206) de hidrocarburos contaminada puede separarse adicionalmente en sus componentes, por ejemplo, en un separador (207), que separa los componentes más ligeros de los más pesados. En general, los componentes más pesados comprenden al menos una parte de uno o más compuestos de organoaluminio. Por ejemplo, en la polimerización en pasta de etileno, el etileno sin reaccionar se puede separar del diluyente, como por ejemplo iso-butano, con el diluyente comprendiendo entonces una parte del uno o más compuestos de organoaluminio.

55 De acuerdo con el presente procedimiento, la fracción (208) más pesada ("fondo") del separados se envía como una corriente de hidrocarburos contaminada al recipiente (209) de contacto, en el que se introducen dicha corriente (208)

de hidrocarburos contaminada y un flujo (210) del agente químico capaz de reaccionar con compuestos de organoaluminio, lo que da como resultado una corriente (211) de hidrocarburos purificada y una corriente (212) de producto de reacción de uno o más compuestos de organoaluminio y el agente químico, ambos de los cuales se pueden eliminar desde el recipiente (209) de contacto.

- 5 El presente procedimiento de producción de una corriente de hidrocarburo purificada también se puede usar después de un proceso para la polimerización de propileno o la copolimerización de propileno y una o más olefinas adicionales diferentes de propileno o la copolimerización de propileno y etileno en presencia de un catalizador de polimerización, uno o más compuestos de organoaluminio y propano como diluyente en una zona de polimerización para producir un polipropileno. Un efluente que comprende sólidos de polipropileno, propileno y propano se retira de la zona de polimerización. Posteriormente, dicho efluente se introduce en una zona de separación de polímeros, desde la cual el polipropileno se recupera como un sólido, y una corriente de hidrocarburos contaminada que comprende propileno, propano y uno o más compuestos de organoaluminio se recupera como gas. La corriente de hidrocarburos contaminada puede luego introducirse en una zona de destilación, donde la destilación en la misma produce una corriente de propileno y una corriente de propano contaminado que comprende uno o más compuestos de organoaluminio y una cantidad menor de propileno. Dicha corriente de propano contaminado se trata luego de acuerdo con el presente procedimiento de producción de una corriente de propano purificada, que todavía comprende una cantidad menor de propileno. La corriente de propano purificada obtenida así se puede usar luego, por ejemplo, como gas combustible, gas de cocraqueo o LPG (gas de petróleo licuado).

20 Con respecto a la zona de separación de polímero, el efluente retirado de la zona de polimerización puede tratarse mediante evaporación instantánea, enfriamiento/condensación, absorción por destilación o cualquier combinación de estos, dependiendo del estado físico del efluente, así como la composición del efluente. La separación de fases físicas de polvo o partículas de las corrientes de gases o corrientes de líquidos puede llevarse a cabo en simples separadores de gravedad, ciclones o cualquier otro tipo conveniente. Dichas técnicas son bien conocidas por la persona experta en la técnica y no es necesario describirlas en detalle.

25 Como ejemplo representativo no limitativo, un efluente líquido puede pasarse a través de una o más etapas de evaporación instantánea. Típicamente, la evaporación instantánea se realiza en un tanque de evaporación instantánea al bajar la presión, logrando así la conversión esencialmente instantánea de una porción del líquido en un gas. El gas se puede extraer de la parte superior de dicho tanque de evaporación instantánea, mientras que los líquidos o sólidos restantes se pueden recuperar de la parte inferior de dicho tanque de evaporación instantánea. Como ejemplo adicional, un efluente gaseoso puede pasarse a través de uno o más ciclones para lograr la separación y permitir la recuperación del polímero producido.

35 Con respecto a la zona de destilación, comúnmente denominado también "separador", dicha zona puede comprender una o más etapas de destilación. Tal separador es bien conocido por la persona experta y no necesita ser descrito en detalle. En el caso de la (co)polimerización de propileno, la corriente que se alimenta al separador comprende, por ejemplo, hasta aproximadamente 40 % en peso de propano, con el restante que comprende esencialmente propileno, pero también hidrocarburos más ligeros, tal como por ejemplo etileno, así como una pequeña cantidad de hidrocarburos más pesados.

40 Como un beneficio inesperado, el presente procedimiento también permite una flexibilidad mucho mayor en la ejecución de un sitio de fabricación química que comprende varias plantas de polimerización diferentes. Tomando el ejemplo de una corriente de hidrocarburos contaminada que se origina a partir de una copolimerización de etileno y hexeno en iso-butano que usa un catalizador de polimerización Ziegler-Natta, una parte de uno o más compuestos de organoaluminio terminará en la fracción de hexeno recuperada. Si esta fracción de hexeno se alimenta luego a una polimerización utilizando un catalizador de polimerización con base en cromo, se observará una pérdida significativa en la actividad de polimerización. Por lo tanto, el presente procedimiento es particularmente ventajoso ya que permite reutilizar el hexeno recuperado en todo el sitio de fabricación sin riesgo de influencias negativas, es decir, el hexeno recuperado se puede usar de la misma manera que el hexeno fresco, es decir, el hexeno que aún no ha pasado a través de una planta de polimerización.

#### Procedimientos de prueba

50 El contenido de aluminio de una corriente de hidrocarburo se puede determinar mediante una técnica de plasma acoplado con espectroscopia de emisión atómica utilizando un espectrómetro Optima 7300 DV ICP-OES suministrado por Perkin Elmer a una longitud de onda de 308,2 nm. Las muestras se inyectaron directamente sin ninguna preparación previa. Si es necesario, la muestra se puede diluir.

#### Ejemplos

55 El presente procedimiento de purificación se probó en una planta industrial de polimerización de propileno durante una duración de aprox. 2 meses.

En un reactor de tanque agitado, el propileno se polimerizó en un medio de polimerización que comprende propileno, propano, un catalizador de polimerización de Ziegler-Natta, trietilaluminio (TEAL), hidrógeno y sólidos de

polipropileno. Se retiró continuamente un efluente que comprende sólidos de polipropileno (incluyendo los residuos del catalizador de polimerización), propileno, propano, hidrógeno y TEAL.

5 El efluente se alimentó luego a una zona de separación de polímeros, en la que los sólidos de polipropileno se separaron de una corriente de hidrocarburos contaminada que consiste en el resto del efluente que comprende propileno, propano y TEAL con una proporción en peso de propileno a propano de 9.

10 En una zona de destilación posterior (separador), el propileno se eliminó principalmente de la corriente de hidrocarburos contaminada, que después de la zona de destilación comprendía aproximadamente 3 % en peso de propileno, aproximadamente 97 % en peso de propano, y en promedio aproximadamente 20 ppm en peso de aluminio (correspondiente a aproximadamente 75 ppm en peso de TEAL), en relación con el peso total de dicha corriente de hidrocarburos contaminada.

15 La corriente de hidrocarburos contaminada se alimentó a una rata de aproximadamente 0,77 t/h y una temperatura de aproximadamente 65°C en el extremo inferior del recipiente de contacto del tipo de plato de ducha. Desde el extremo superior del recipiente de contacto, se aplicó una solución de 200 l de Atmer 168 (C<sub>14/16</sub>N (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>, número CAS 71786-60-2) en 400 l de aceite mineral en contracorriente a la corriente de hidrocarburos contaminada, permitiendo así que el TEAL y el Atmer 168 reaccionen.

Se recuperó una corriente de hidrocarburos purificada de la cabeza cerca del extremo superior del recipiente de contacto. Desde el extremo inferior del recipiente de contacto, se recuperó una solución que comprendía aceite mineral, Atmer 168 sin reaccionar y la producción de reacción entre Atmer 168 y TEAL.

20 El contenido de aluminio de la corriente de hidrocarburos purificada se verificó mediante mediciones puntuales, cuyos resultados se indican en la Tabla I.

Tabla I

Cantidad total de corriente tratada de hidrocarburos contaminada [t]	Contenido de aluminio de la corriente de hidrocarburos purificada [ppm en peso]
125	0,020
300	0,035
560	0,030
1000	0,015

25 Estos resultados muestran claramente la eficiencia del presente procedimiento de purificación. Bajo condiciones industriales en todo momento fue posible mantener el contenido de aluminio de la corriente de hidrocarburos purificada por debajo de 0,05 ppm, en relación con el peso total de la corriente de hidrocarburos purificada.

La presente prueba se realizó utilizando una eliminación discontinua de la solución de Atmer 168 y el producto de reacción de Atmer 168 y TEAL. Con una solución que originalmente contenía 200 l de Atmer 168, fue posible tratar un total de más de 1.000 t de corriente de hidrocarburos contaminada (que consiste esencialmente en propano) antes de que dicha solución alcanzara una concentración de aproximadamente 15 % en peso de TEAL.

30 La **Figura 3** es un gráfico que muestra el aumento en la concentración de TEAL, dado como % en peso con respecto al peso total de la solución, en la solución de Atmer 168 en el transcurso de la prueba.

El propano purificado recuperado se podía vender como gas licuado de petróleo y, por lo tanto, no tenía que eliminarse a un alto coste financiero así como ambiental, por ejemplo por la quema.

35 Si bien este ejemplo muestra la eficiencia y las ventajas del presente procedimiento en una planta industrial de polimerización de propileno, está claro para la persona experta que puede adaptarse fácilmente para ser utilizado en otros procesos de fabricación química.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de una corriente de hidrocarburos purificada, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de
- 5 (i) poner en contacto en un recipiente de contacto una corriente de hidrocarburos contaminada y un agente químico, en el que la temperatura en el recipiente de contacto está por encima del punto de ebullición de la corriente de hidrocarburos contaminada, en el que la corriente de hidrocarburos contaminada comprende uno o más compuestos de organoaluminio, lo que produce una corriente de hidrocarburos purificada, en el que la corriente de hidrocarburos purificada tiene un contenido de aluminio inferior al contenido de aluminio de la corriente de hidrocarburos contaminada; y
- 10 (ii) retirar dicha corriente de hidrocarburos purificada de dicho recipiente de contacto, estando el procedimiento **caracterizado porque** dicho agente químico se selecciona del grupo que consiste en  $H-X^1$ ,  $X^1-A^1-X^2$ ,  $X^1-A^1-A^2-X^2$  y  $X^1-A^3=A^4-X^2$ , en las que
- $A^1$  y  $A^2$  son seleccionados independientemente del grupo que consiste en  $CR^1R^2$ ,  $C=O$  y  $NR^1$ , de los cuales se prefieren  $CR^1R^2$  y  $C=O$  y el más preferido es  $CR^1R^2$ ;
  - 15 -  $A^3$  y  $A^4$  son de manera independiente seleccionados del grupo que consiste en  $CR^1$  y  $N$  o alternativamente ambos,  $A^3$  y  $A^4$  son parte formadora de carbono de un anillo aromático o sistema de anillo fusionado; de los cuales se prefiere que  $A^3$  y  $A^4$  sean  $CR^1$  o  $A^3$  y  $A^4$  sean parte formadora de carbono de un anillo aromático o sistema de anillo fusionado;
  - 20 -  $X^1$  y  $X^2$  son seleccionados independientemente del grupo que consiste en  $OR^1$ ,  $SR^1$ ,  $=NR^1$ ,  $NR^1R^2$ ,  $PR^1R^2$ ,  $C(=O)R^1$ ,  $C(=O)OR^1$ ,  $OC(=O)R^1$ ,  $C(=O)NR^1R^2$  y  $NR^1C(=O)R^2$ , de los cuales  $OR^1$ ,  $=NR^1$ ,  $NR^1R^2$ ,  $C(=O)OR^1$  y  $C(=C)NR^1R^2$  se prefieren; y
  - $R^1$  y  $R^2$  son seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, arilo, alquilo sustituido y arilo sustituido, en los que alquilo sustituido denota un alquilo sustituido con  $X^1$  y arilo sustituido denota un arilo sustituido con  $X^1$ ;
- 25 con la condición de que  $H-X^1$  no sea HOH.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho agente químico se disuelve o suspende en un líquido que son hidrocarburos saturados o en el que dicho agente químico no se disuelve o suspende en un líquido.
3. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho agente químico es  $HO-CH_2-CH_2-O-(CH_2-CH_2-O)_m-H$ , en la que  $m$  es de 0 a 400 o es una alquilamina etoxilada de fórmula  $(C_pH_{2p+1})_qN(CH_2-CH_2-OH)_{3-q}$  con  $p$  que está en el intervalo de 1 a 30 y  $q$  que es 0, 1 o 2.
- 30 4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho agente químico es una amina etoxilada de fórmula  $(C_pH_{2p+1})N(CH_2-CH_2-OH)_2$ , en la que  $p$  es de 12 a 18.
5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho uno o más compuestos de organoaluminio se seleccionan del grupo que consiste en compuestos de organoaluminio representados por la siguiente fórmula general  $R_{3-n}AlX_n$  (I), en la que cada  $R$  se selecciona independientemente de alquilo que tiene de uno a diez átomos de carbono, cada  $X$  es independientemente un átomo de halógeno, y  $n$  es 0, 1 o 2; alquilalumoxanos en los que el alquilo se selecciona de alquilo que tiene de uno a diez átomos de carbono; y mezclas de ambos.
- 35 6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho compuesto de organoaluminio es trietilaluminio o metilalumoxano.
- 40 7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la corriente de hidrocarburos purificada tiene un contenido de aluminio de como máximo 60 % en peso del contenido de aluminio de la corriente de hidrocarburos contaminada, con el contenido de aluminio siendo determinada mediante una técnica de plasma acoplado con espectroscopia de emisión atómica.
- 45 8. Procedimiento de acuerdo cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de
- (a) polimerizar al menos un monómero de olefina en una zona de polimerización en un medio de polimerización para producir un polímero, comprendiendo dicho medio de polimerización sólidos de polímero, uno o más compuestos de organoaluminio y al menos un monómero de olefina;
  - 50 (b) retirar de dicha zona de polimerización un efluente que comprende los sólidos poliméricos, el uno o más compuestos de organoaluminio y el al menos un monómero de olefina;

- (c) separar de dicho efluente una corriente de hidrocarburos contaminada que comprende el al menos un monómero de olefina y el uno o más compuestos de organoaluminio;
- (d) alimentar al menos parte de la corriente de hidrocarburos contaminada de la etapa anterior en un recipiente de contacto;
- 5 (e) poner en contacto en el recipiente de contacto la corriente de hidrocarburos contaminada y un agente químico, en el que la corriente de hidrocarburos contaminada comprende uno o más compuestos de organoaluminio y el agente químico es capaz de reaccionar con dicho uno o más compuestos de organoaluminio, produciendo así una corriente de hidrocarburos purificada y un producto de reacción de dicho uno o más compuestos de organoaluminio y dicho agente químico; y
- 10 (f) retirar dicha corriente de hidrocarburos purificada de dicho recipiente de contacto.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el medio de polimerización en la etapa (a), el efluente en la etapa (b), la corriente de hidrocarburos contaminada en las etapas (d) y (e) y la corriente de hidrocarburos purificada en las etapas (e) y (f) comprenden además un diluyente.
- 15 10. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 y 9, en el que al menos un monómero de olefina es etileno o propileno.
11. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, posteriormente a la etapa (c) que comprende además la siguiente etapa
- (c') separar el al menos un monómero de olefina de la corriente de hidrocarburos contaminada de (c).
- 20 12. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, posteriormente a la etapa (f) que comprende además la siguiente etapa
- (f') separar el al menos un monómero de olefina de la corriente de hidrocarburos purificada obtenida en la etapa (f).

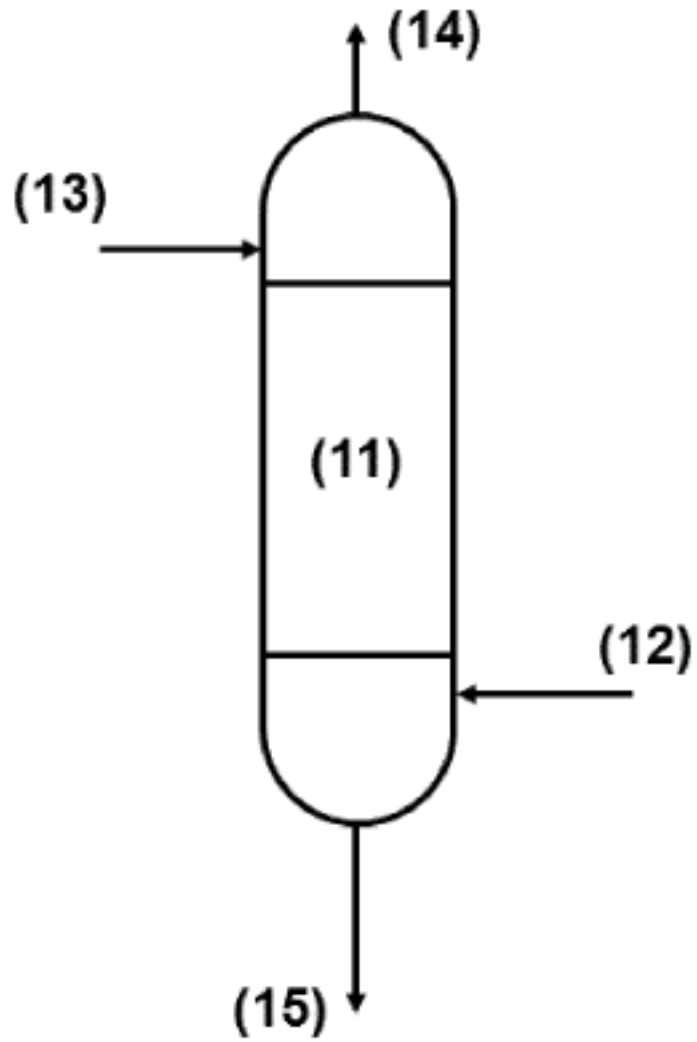


Figura 1

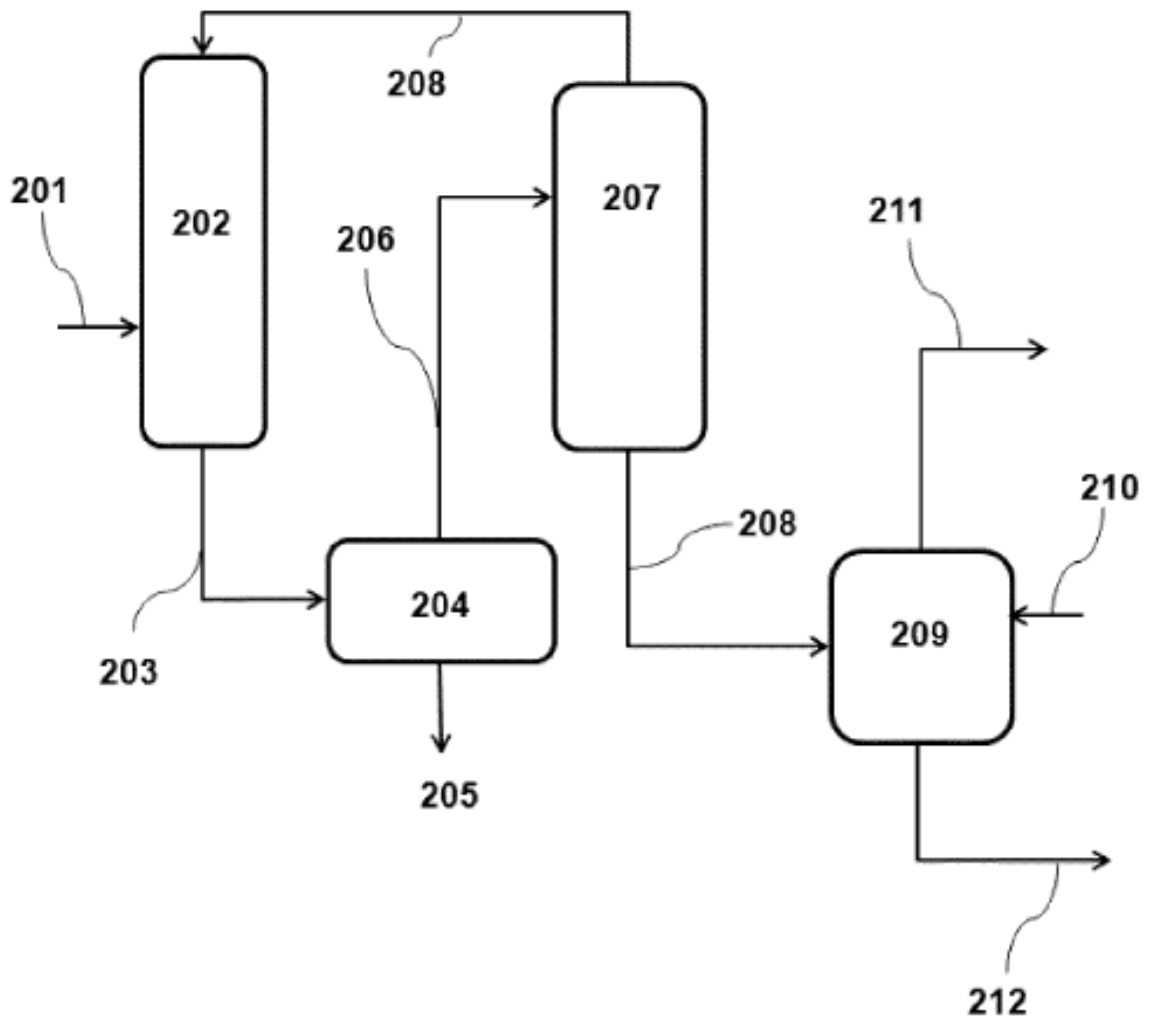


Figura 2



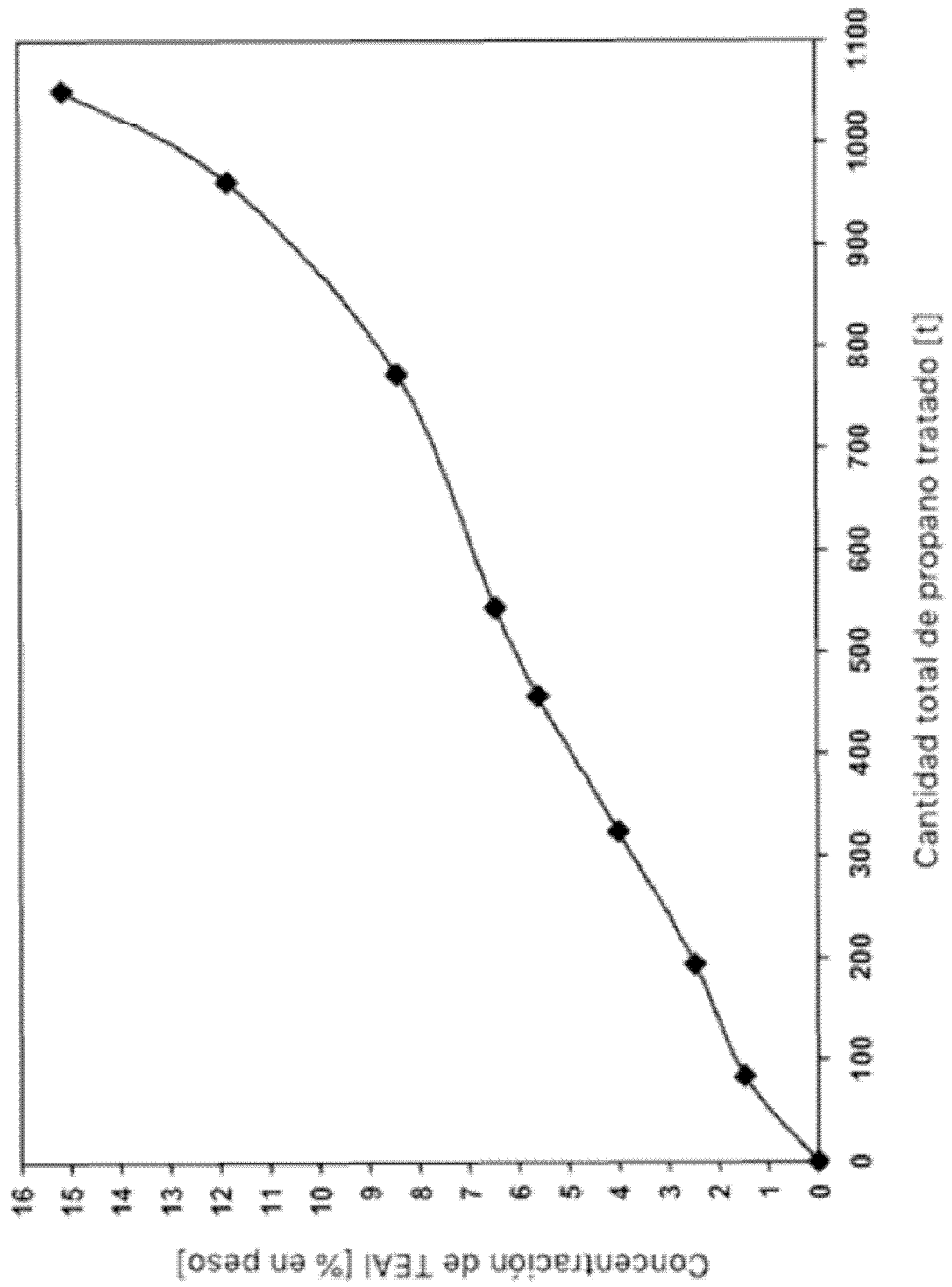


Figura 3