

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 643**

51 Int. Cl.:
B01J 20/06 (2006.01)
B01J 23/70 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01)
B01D 53/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03793789 .3**
96 Fecha de presentación: **03.09.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1536886**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.06.2005**

54 Título: **Masa de adsorción y método para la eliminación de monóxido de carbono de corrientes de materiales**

30 Prioridad:
05.09.2002 DE 10241529

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.03.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
JUNICKE, Henrik;
HÖLZLE, Markus y
BENDER, Michael

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 377 643 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

Masa de adsorción y método para la eliminación de monóxido de carbono de corrientes de materiales

La presente invención se refiere a una masa de adsorción y un método para la eliminación de monóxido de carbono de corrientes de materiales. En particular, la invención se refiere a una masa de adsorción y un método para la

5

En diferentes campos de la técnica es importante tener a disposición corrientes de materiales particularmente puras. En esta relación, "puras" significa que la corriente de material está libre de componentes que interfieren en el empleo pretendido de la corriente de material. Un ejemplo es el aire de respiración el cual tiene que estar libre de compuestos tóxicos. Así mismo, por ejemplo en la producción de componentes electrónicos se requieren corrientes puras de materiales, para no introducir contaminaciones que afectan las propiedades electrónicas de los componentes producidos, en ello se requiere como gas protector entre otros frecuentemente nitrógeno particularmente puro o argón particularmente puro. Otro ejemplo son las reacciones químicas catalíticas. Frecuentemente los catalizadores son muy sensibles frente a la contaminación. Puesto que por razones económicas comúnmente se busca maximizar la corriente de material de operación que se va a usar por volumen o masa de catalizador, pueden acumularse sobre el catalizador cantidades extraordinariamente pequeñas de impurezas en la corriente de operación del material, y contaminarlo. Típicamente, para las reacciones de polimerización de olefinas se requieren corrientes de éstas sobre catalizadores modernos -por ejemplo catalizadores de metaloceno-, que no contienen más de algunas ppb (partes por billón, es decir 10^{-9} fracciones de impurezas por fracción del material deseado) (olefinas "grado polimérico"). Las olefinas que provienen de fuentes típicas de olefinas como craqueado por vapor, craqueado catalítico fluido, deshidrogenación, método MTO ("metanol a olefina") contienen la mayoría de las veces fracciones muy altas (rango de ppm- o incluso partes por mil) de impurezas como monóxido de carbono u oxígeno ("grado químico"); estas fracciones tienen que ser reducidas de modo correspondiente antes del empleo para la polimerización.

10

15

20

25

Típicamente, las corrientes de materiales que van a ser purificadas son aire, nitrógeno o argón o hidrocarburos como etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 1,3-butadieno o estireno. Las impurezas típicas que por regla general tienen que ser eliminadas son oxígeno y monóxido de carbono, y frecuentemente también agua, dióxido de carbono, hidrógeno, o también compuestos que contienen azufre, arsénico o antimonio. Los métodos para la eliminación de tales impurezas de las corrientes de materiales, son conocidos.

30

35

La más conocida es la eliminación de monóxido de carbono de corrientes gaseosas que contiene oxígeno, por ejemplo como aire para respirar. Esto ocurre más frecuentemente mediante reacción catalítica de monóxido de carbono con oxígeno, por regla general sobre catalizadores que contienen cobre. El catalizador más empleado para esta relación es hopcalita, un óxido mixto de cobre-manganeso de la más alta actividad desarrollado originalmente para la eliminación de CO del aire para respirar en máscaras para respirar, por la reacción de monóxido de carbono con oxígeno, en la cual el monóxido de carbono altamente tóxico reacciona con oxígeno hasta dar dióxido de carbono.

40

45

50

Sin embargo se conocen también otros empleos de hopcalita y métodos para la purificación de otras corrientes de materiales diferentes al aire para respirar. De este modo la WO 98/41 597 A1 manifiesta un método para la eliminación de las corrientes de materiales, de alquinos, hidrocarburos mono o poliinsaturados, compuestos que contienen azufre, antimonio o arsénico, oxígeno, hidrógeno y monóxido de carbono, mediante una secuencia de dos o tres determinadas etapas de método catalíticas y de absorción. La EP 662 595 A1 enseña un método para la eliminación de hidrógeno, monóxido de carbono y oxígeno de nitrógeno líquido frío, mediante la puesta en contacto con determinadas zeolitas u otros óxidos metálicos, en particular hopcalita. La EP 750 933 A1 manifiesta un método similar para la eliminación de oxígeno y monóxido de carbono de nitrógeno frío o gases nobles fríos mediante la puesta en contacto con óxidos metálicos, en particular hopcalita. Ciertamente, en las profundas temperaturas empleadas por debajo de -40°C no tiene lugar una reacción catalítica o tiene lugar sólo muy poca, oxígeno y monóxido de carbono se adsorben en la hopcalita y reaccionan antes a temperaturas más elevadas, a menos que ellas sean eliminadas en frío en una etapa de desorción. La EP 820 960 A1 manifiesta así mismo un método definido como "adsorción" para la eliminación de oxígeno y monóxido de carbono de nitrógeno o gases nobles mediante la puesta en contacto con óxidos metálicos como hopcalita, en particular a temperaturas de 5 a 50°C . En verdad, también aquí se describe el método como "adsorción" de CO y O_2 , sin embargo en ello no aclara por qué la hopcalita no debería actuar como es común como catalizador, sino como adsorbente.

55

En este método para la eliminación de monóxido de carbono en presencia de oxígeno mediante su reacción se forma dióxido de carbono. En los métodos subsiguientes este puede ser inerte o representar en sí mismo una impureza interferente. En el último caso es eliminado para lo cual se conocen diferentes métodos. Por ejemplo la CA 2 045 060 A1 enseña un método para la eliminación de monóxido de carbono y oxígeno de corrientes de gas inerte con subsiguiente eliminación del dióxido de carbono.

Sin embargo, en muchas aplicaciones el monóxido de carbono tiene que ser eliminado por otra vía diferente a la reacción con oxígeno, por ejemplo cuando concretamente está presente monóxido de carbono, pero no oxígeno o solamente hay una deficiencia estequiométrica de oxígeno en la corriente de material que va a ser purificada. En muchos casos de aplicación el oxígeno tiene que ser eliminado antes del monóxido de carbono, en particular entonces cuando aparte de la formación de dióxido de carbono también pueden formarse otros productos secundarios interferentes. Por ejemplo, en la eliminación de oxígeno y monóxido de carbono de hidrocarburos líquidos como propileno, buteno, butadieno o estireno, sobre catalizadores que contienen cobre también se forman productos de oxidación del hidrocarburo (denominados "oxigenados"), los cuales en sí mismos representan impurezas interferentes. En tales casos, antes de la eliminación del monóxido de carbono, tiene que eliminarse el oxígeno y el monóxido de carbono no puede ser eliminado mediante oxidación.

De allí que comúnmente en tales casos el monóxido de carbono es eliminado mediante destilación, sin embargo con ello no es posible la eliminación del CO hasta un contenido residual en el rango de ppb. Sin embargo para ellos se conocen métodos de adsorción y adsorbentes. US 4 917 711 manifiesta un adsorbente que contiene un compuesto de cobre sobre un soporte de elevada superficie. WO 01/7383 A1 enseña un método para la purificación de corrientes de olefinas mediante el paso sobre un adsorbente poroso como hollín u óxidos de aluminio y/o silicio. JP 02 144 125 A2 (CAS Abstract 113:177 506) enseña un método para la eliminación de monóxido de carbono y carbonilos metálicos de gases de escape que se forman en la manufactura de semiconductores, mediante adsorción sobre masas de adsorción que contienen óxido de manganeso y óxido de cobre. JP 05 337 363 A2 (CAS Abstract 120:274 461) manifiesta adsorbentes para la eliminación de monóxido de carbono, que contienen paladio sobre un soporte, donde el soporte contiene óxidos de los elementos de los grupos IB, II (sin Be, Cd, Hg y Ra), III (sin Al, Tl y los actínidos), IV (sin C, Si, Pb y Hf), V (sin N, P, As y la "serie de Pa "), VI (sin O, S, Se y U), VIIB y el grupo de hierro del grupo VIII del sistema periódico de elementos.

La WO 95/21 146 A1 enseña un método para la eliminación de monóxido de carbono y, en caso de que esté presente, también arsina de corrientes de hidrocarburos líquidos mediante la puesta en contacto con un sorbente el cual, dependiendo de la forma de operar contiene cobre disperso en los estados de oxidación 0, +1 o +2, y en determinados casos también dióxido de manganeso. EP 537 628 A1 manifiesta un método para la eliminación de monóxido de carbono de alfa-olefinas e hidrocarburos saturados mediante la puesta en contacto con un denominado sistema catalizador a base de por lo menos un óxido de un metal elegido de entre Cu, Fe, Ni, Co, Pt y Pd y por lo menos un óxido de un metal elegido de entre los grupos VB, VIB o VIIB del sistema periódico de elementos. WO 95/23 644 A1 enseña un catalizador de cobre para la hidrogenación de óxidos de carbono, por ejemplo hasta dar metanol, o para la denominada reacción de desplazamiento de monóxido de carbono con agua hasta dar dióxido de carbono e hidrógeno el cual contiene, aparte de cobre disperso también estabilizantes como dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de cromo, óxido de magnesio y/o óxido de zinc y opcionalmente también un soporte como óxido de aluminio, dióxido de circonio, óxido de magnesio y/o dióxido de silicio, y su activación y pasivación.

Las crecientes exigencias por la pureza de las corrientes de materiales para muchos campos de aplicación hacen sin embargo necesarios nuevos y mejorados métodos y sustancias auxiliares para la eliminación de impurezas. Es particularmente problemática la eliminación de monóxido de carbono de hidrocarburos, y de allí en particular también típicamente de hidrocarburos presentes en forma líquida como propeno, 1- o 2-buteno. De allí que ésta invención basa el objetivo en encontrar un nuevo agente de adsorción y un nuevo método para la eliminación por adsorción del monóxido de carbono de las corrientes de materiales.

En consecuencia, se encontró una masa de adsorción como se define en la reivindicación 1. Además se encontraron métodos para la eliminación de monóxido de carbono de corrientes de materiales, los cuales se caracterizan por el empleo de las masas de adsorción acordes con la invención como masas de adsorción, pero también de modo alternativo por su empleo como catalizador de la reacción de monóxido de carbono con oxígeno o como asociado de reacción del monóxido de carbono. En particular se encontró un método como se define en la reivindicación 2.

Las masas de adsorción acordes con la invención actúan mediante adsorción en el método de adsorción acorde con la invención. Se define como adsorción la deposición de un adsorbato sobre la superficie de una masa de adsorción ("adsorbente"), la cual es reversible en general por desorción. El adsorbato puede también ser transformado en el adsorbente por vía química, en ello si el adsorbente permanece esencialmente sin cambios químicos, se habla de catálisis (ejemplo: el método conocido para la transformación de CO con oxígeno sobre un catalizador metálico de cobre hasta dar dióxido de carbono), si el adsorbato reacciona químicamente con el adsorbente, se habla de absorción (ejemplo: el método conocido para la eliminación de oxígeno de corrientes gaseosas mediante la puesta en contacto con cobre metálico con formación de óxido de cobre(I) y/u óxido de Cobre(II); o el método conocido para la eliminación de monóxido de carbono de corrientes de gases mediante la puesta en contacto con óxido de cobre(I) y/u óxido de cobre(II) con formación de dióxido de carbono y cobre metálico). En una adsorción pura como también en la catálisis se elimina nuevamente el adsorbato o sus productos de reacción de la superficie mediante desorción, en la absorción es necesaria más que nada una regeneración química del adsorbente. En cualquier caso, tanto en la catálisis como también en la absorción, la etapa preliminar es una adsorción, y si un método de purificación por adsorción finalmente (por ejemplo en la regeneración de la masa de adsorción) desemboca en una etapa catalítica o

en una etapa de absorción o si está presente un método de adsorción pura, depende del caso individual. En el marco de la presente invención, "por adsorción" significa que durante la eliminación de CO de la corriente de material que va a ser purificado, no se desprende ningún producto de reacción del monóxido de carbono en la corriente de material, y la masa de adsorción empleada permanece esencialmente no modificada químicamente, por consiguiente su composición no cambia o lo hace sólo una forma no apreciable. No es significativo para la invención si en cambio en la regeneración del adsorbente acorde con la invención se desprende monóxido de carbono o un producto de reacción del mismo, por consiguiente si tiene lugar la catálisis o no.

De manera coloquial se definen frecuentemente masas de adsorción o masas de absorción también como "catalizadores", sin actuar en su uso pretendido de modo verdaderamente catalítico.

- 10 La masa de adsorción acorde con la invención contiene cobre, zinc y circonio. En forma pura ellas contienen en general cobre en una cantidad que corresponde por lo menos a 30 % en peso, preferiblemente por lo menos a 50 % en peso y de modo particularmente preferido a por lo menos 60 % en peso, así como en general como máximo a 99,8 % en peso, preferiblemente como máximo 90 % en peso y de modo particularmente preferido como máximo 80 % en peso de óxido de cobre CuO, referido en cada caso a la cantidad total de la masa de adsorción. El cobre está presente en la masa de adsorción lista para el uso parcialmente en forma metálica y parcialmente en forma de compuestos de cobre, predominantemente óxidos de Cu (I) y Cu(II). La masa de adsorción acorde con la invención contiene zinc en forma pura en una cantidad que corresponde por lo menos a 0,1 % en peso, preferiblemente por lo menos a 5 % en peso y de modo particularmente preferido por lo menos 10 % en peso, así como el general como máximo 69,9 % en peso, preferiblemente como máximo 40 % en peso y de modo particularmente preferido como máximo 30 % en peso de óxido de zinc ZnO, en cada caso referido a la cantidad total de la masa de adsorción. El zinc está presente en la masa de adsorción lista para el uso en forma de óxido de zinc ZnO. Ella contiene en forma pura además circonio en una cantidad que corresponde por lo menos a 3 % en peso y de modo particularmente preferido a por lo menos 5 % en peso, así como el general como máximo 69,9 % en peso, preferiblemente como máximo 30 % en peso y de modo particularmente preferido como máximo 20 % en peso de dióxido de circonio ZrO₂, referido en cada caso a la cantidad total de la masa de adsorción. El circonio está presente en la masa de adsorción lista para el uso en forma de dióxido de circonio ZrO₂. En el marco de la presente invención "forma pura" significa que además de las fracciones de cobre (óxido)-óxido de zinc- y dióxido de circonio- (este reemplazado opcionalmente en parte por óxido de aluminio), no están presentes otros componentes, prescindiendo de componentes esenciales, que por ejemplo son arrastrados de la fabricación, como restos de materiales de partida y reactivos, sustancias auxiliares para el conformado y similares. Por consiguiente "forma pura" significa que la masa de adsorción consiste esencialmente en los componentes mencionados.

Las cantidades porcentuales de los componentes de la masa de adsorción suman siempre 100 % en peso.

- 35 Una masa de adsorción muy bien adecuada consiste en forma pura por ejemplo en aproximadamente 70 % en peso de CuO, aproximadamente 20 % en peso de ZnO y aproximadamente 10 % en peso de ZrO₂ donde las proporciones suman 100 % en peso.

La masa de adsorción acorde con la invención puede pero no necesariamente tiene que estar en forma pura. Es posible mezclarla con sustancias auxiliares o aplicarla sobre un soporte. Los soportes adecuados son los soportes de catalizadores conocidos como por ejemplo óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de circonio, aluminosilicatos, arcillas, zeolitas, tierra de infusorios y similares.

- 40 La masa de adsorción acorde con la invención es producida como catalizadores de oxidación conocidos. Un método cómodo y preferido para la producción de la masa de adsorción acorde con la invención incluye las siguientes etapas del método en el orden mencionado:

a) producción de una solución de los componentes de la masa de adsorción y/o de compuestos solubles de partida de los mismos;

- 45 b) precipitación de un cuerpo sólido de esta solución mediante la adición de una base;

c) separación y secado del cuerpo sólido;

d) opcionalmente una calcinación del cuerpo sólido;

e) conformado del cuerpo sólido hasta cuerpo moldeado;

y

- 50 f) opcionalmente una calcinación del cuerpo moldeado;

con la condición de que por lo menos se ejecute una de las dos etapas de calcinación d) o f).

En la primera etapa del método, etapa a), se produce de la forma común una solución de los componentes de la masa de adsorción, por ejemplo mediante disolución en un ácido como ácido nítrico. Opcionalmente, en lugar de los componentes de la masa de adsorción, se emplean también sus compuestos de partida, por ejemplo los nitratos, carbonatos, hidroxicarbonatos de los metales disueltos en solución acuosa, la cual puede ser ácida por ejemplo con ácido nítrico. La relación de cantidades de las sales en la solución es calculada y ajustada estequiométricamente según la composición final de la masa de adsorción.

De ésta solución en la etapa b) precipita un cuerpo sólido como precursor de la masa de adsorción. Esto ocurre de la manera común, preferiblemente mediante la elevación del valor de pH de la solución por adición de una base, por ejemplo por adición de soda cáustica o solución de soda,

El producto sólido precipitado que surge es separado en la etapa c) antes del secado por regla general de la solución sobrenadante, por ejemplo mediante filtración o decantación y lavado con agua libre de componentes solubles como nitrato de sodio. El producto precipitado es entonces secado del modo normal antes del procesamiento con métodos comunes de secado. Para ello es suficiente en general un tratamiento a temperatura ligeramente elevada, por ejemplo por lo menos 80°C, preferiblemente por lo menos 100°C y de modo particularmente preferido por lo menos 120°C, por un periodo el tiempo de 10 min a 12 horas, preferiblemente 20 min a 6 horas y de modo particularmente preferido 30 min a 2 horas. También es posible y particularmente conveniente no convertir directamente el producto de la precipitación, -un cierto álcali- por ejemplo sustancia de sodio que molesta a la masa de adsorción, mediante secado por atomización en un polvo seco que tiene la capacidad de ser procesado, o hacerlo después del lavado.

A continuación del secado, el producto previo de la masa de adsorción precipitado y secado es sometido opcionalmente a la etapa de calcinación d). La temperatura aplicada de calcinación está en ello en general en por lo menos 250°C, preferiblemente por lo menos 300°C y de modo particularmente preferido en por lo menos 350°C, así como en general como máximo en 500°C, preferiblemente como máximo 450°C y de modo particularmente preferido como máximo 410°C. La duración de la calcinación asciende en general a por lo menos 10 minutos, preferiblemente por lo menos 20 minutos y de modo particularmente preferido por lo menos 30 minutos así como en general como máximo 12 horas, preferiblemente como máximo 6 horas y de modo particularmente preferido como máximo 4 horas. Las etapas de secado c) y de calcinación d) pueden integrarse directamente una con otra.

Después de la etapa de secado c) o de la etapa de calcinación d) la masa de adsorción o su precursor son procesados en la etapa de conformado e) con métodos comunes de conformado como una granulación, tableteado o conversión en pellas hasta dar cuerpos moldeados como cuerditas o extrudidos, tabletas o pellas -también en forma de esfera.

Después de la etapa de conformado, la masa de adsorción o su precursor son sometidos opcionalmente a una etapa de calcinación f). Las condiciones de calcinación aplicadas en la etapa f) son idénticas a las de la etapa de calcinación d).

La masa de adsorción es sometida en el curso de su producción a por lo menos una de las dos etapas de calcinación d) o f), opcionalmente también a ambas. En la o en las etapas de calcinación, el precursor de la masa de adsorción es transformado en la verdadera masa de adsorción y entre otros se ajusta como es común también la superficie BET y el volumen de poro de la masa de adsorción, donde de manera conocida la superficie BET y el volumen de poro bajan con la duración creciente de la calcinación y con la temperatura creciente de calcinación.

En suma, preferiblemente se calcina por lo menos por tanto tiempo que el contenido de carbonato en la masa de adsorción (calculado como CO_3^{2-}) es como máximo 10 % en peso, referido al peso total del producto de calcinación, y su superficie BET exhibe un valor en el rango de por lo menos 40 y como máximo 100 m^2/g . El volumen de poro de la masa de adsorción, medido como absorción de agua, es ajustado en la calcinación a un valor de por lo menos 0,05 ml/g. Estos valores son preferidos para la masa de adsorción acorde con la invención.

Como se mencionó arriba, la masa de adsorción puede depositarse también sobre un soporte. Esto ocurre mediante métodos comunes de impregnado o sobreprecipitación. Como se conoce generalmente, un método de sobreprecipitación es un método de precipitación en presencia de un soporte o un precursor de soporte. Para la ejecución de un método de sobreprecipitación, en el método de precipitación arriba citado se añade preferiblemente a la solución producida en la etapa a) un soporte o precursor de soporte. En caso de que el soporte ya esté presente en forma de un cuerpo moldeado listo previamente formado, o sea un método puro de impregnado que omite la etapa de conformado e), por lo demás en el curso de la elaboración del producto previo de la masa de adsorción, el soporte se forma mediante precipitación, secado, calcinación y conformación.

Un método preferido de impregnación para la producción de la masa de adsorción acorde con la invención es ejecutado con soportes previamente formados e incluye las siguientes etapas del método en el orden mencionado:

- a) producción de una solución de los componentes de la masa de adsorción y/o de compuestos de partida solubles de ellos;
- 5 b) impregnado con esta solución de un soporte previamente formado;
- c) secado el soporte impregnado; y
- d) calcinación de soporte impregnado y secado.

10 La etapa del método a) de este método de impregnación es ejecutada como la etapa a) arriba descrita del método de precipitación. En la etapa b) se impregna con esta solución un cuerpo previamente conformado. El soporte previamente conformado tiene una forma elegida de modo correspondiente al propósito de uso, por ejemplo cuerditas o extrudidos, tabletas o pellas también en forma de esferas. El impregnado es ejecutado bien sea con solución sobrenadante o como impregnado con la cantidad de solución correspondiente al volumen de poro del soporte ("humedad incipiente"). Después del impregnado, el soporte impregnado en las etapas c) y d) es secado y calcinado como el producto precipitado en el método de precipitación. Si están con un soporte previamente conformado, se omite en ello la etapa de conformado.

15 Para su empleo, los cuerpos moldeados de masas de adsorción son cargados en un recipiente comúnmente denominado como "adsorbedor", ocasionalmente también "reactor", en lo cual ellas son puestas en contacto con la corriente de material que va a ser purificada.

20 Preferiblemente, la masa de adsorción lista es activada antes de su empleo para la adsorción de CO. Es también aconsejable secarla una vez más antes de su empleo, para eliminar las trazas de humedad adherida y elevar la capacidad de adsorción.

De modo conveniente se ejecuta este secado adicional y la activación en el adsorbedor, puesto que por otro lado en la colocación en el adsorbedor se requiere un elevado esfuerzo para proteger del aire y la humedad la masa de adsorción activada lista para el uso.

25 El secado adicional es alcanzado mediante calentamiento de la masa de adsorción a una temperatura de en general por lo menos 100°C, preferiblemente por lo menos 150°C y de modo particularmente preferido por lo menos 180°C así como en general como máximo 300°C, preferiblemente como máximo 250°C y de modo particularmente preferido como máximo 220°C. Una temperatura adecuada de secado alcanza por ejemplo aproximadamente 200°C. La masa de adsorción es mantenida a la temperatura de secado por el tiempo necesario hasta que está presente sólo una humedad residual adherida que no alcanza a ser interferente; este es el caso en general a una duración de secado de por lo menos 10 minutos, preferiblemente por lo menos 30 minutos y de modo particularmente preferido por lo menos 1 hora así como en general como máximo 100 horas, preferiblemente como máximo 10 horas y de modo particularmente preferido como máximo 4 horas. Preferiblemente el secado tiene lugar en una corriente de gas, para evacuar la humedad de la carga de masa de adsorción. Para ello puede emplearse por ejemplo aire seco, sin embargo se prefiere de modo particular hacer fluir la carga de masa de adsorción en el adsorbedor con un gas inerte, son adecuados aquí en particular nitrógeno o argón.

40 La activación ocurre mediante reducción por lo menos parcial del cobre presente en la masa de adsorción hasta cobre metálico. Esto puede ocurrir en principio mediante cualquier agente reductor que puede reducir el cobre desde los estados de oxidación I o II hasta el estado de oxidación 0. Esto puede ocurrir con agentes reductores líquidos o disueltos, en este caso tiene que secarse después de la activación. Por ello es mucho más conveniente la reacción con un agente reductor en forma gaseosa después de secado, sobre todo la reducción con hidrógeno mediante paso de un gas que contiene hidrógeno. En general, la temperatura que va a ser aplicada en la activación está en por lo menos 80°C, preferiblemente alcanza por lo menos 100°C y de modo particularmente preferido por lo menos 110°C así como en general como máximo 200°C, preferiblemente como máximo 160°C y de modo particularmente preferido como máximo 130°C. Por ejemplo una temperatura adecuada de activación es aproximadamente 120°C. La reducción es exotérmica. La cantidad de agente reductor añadida es ajustada de modo que no se abandona la ventana elegida de temperatura. El transcurso de la activación puede ser seguido en virtud de la temperatura medida en la carga del agente de adsorción ("reducción programada de temperatura, TPR").

50 Es un método preferido para la activación de la masa de adsorción, ajustar la temperatura deseada de activación a continuación de un secado ejecutado bajo una corriente de nitrógeno y mezclar con la corriente de nitrógeno una pequeña cantidad de hidrógeno. Una mezcla adecuada de gas contiene al principio por ejemplo por lo menos 0,1 % en volumen de hidrógeno en el nitrógeno, preferiblemente por lo menos 0,5 % en volumen y de modo

particularmente preferido por lo menos 1 % en volumen, así como máximo 10 % en volumen, preferiblemente como máximo 8 % en volumen y de modo particularmente preferido como máximo 5 % en volumen. Un valor adecuado es por ejemplo 2 % en volumen. Esta concentración inicial es mantenida o aumentada, para alcanzar y mantener la ventana deseada de temperatura.

- 5 La reducción está completa cuando a pesar del nivel constante o incremental del agente reductor, desciende la temperatura en la carga de la masa de adsorción. De manera preferida, el cobre presente en la masa de adsorción no es totalmente reducido hasta cobre metálico, de modo que la masa de adsorción activada contiene tanto cobre metálico como también cobre oxidado. Para este caso, una duración típica de activación está en general en por lo menos 1 hora, preferiblemente por lo menos 10 horas y de modo particularmente preferido por lo menos 15 horas
- 10 así como en general como máximo 100 horas, preferiblemente como máximo 50 horas y de modo particularmente preferido como máximo 30 horas.

En tanto la fracción de cobre metálico deba ser muy alta, de modo análogo la masa de adsorción puede estar también oxidada. Para ello, preferiblemente en lugar de una mezcla hidrógeno/oxígeno, sobre la masa de adsorción se conduce una mezcla de oxígeno/nitrógeno.

- 15 Luego de la activación, la masa de adsorción acorde con la invención está lista para el uso.

- El método de adsorción acorde con la invención es un método para la eliminación mediante adsorción de monóxido de carbono de corrientes de materiales, que se caracteriza porque la corriente del material que contiene monóxido de carbono es puesta en contacto con una masa de adsorción, la cual contiene cobre, zinc y circonio. El método de adsorción acorde con la invención se caracteriza por consiguiente por el empleo de la masa de adsorción acorde con la invención. Una preferencia del método de adsorción acorde con la invención es su capacidad para ser empleado sobre corrientes de materiales que bien sea son libres de oxígeno, están presentes a una temperatura que no es suficiente para la reacción catalítica común de monóxido de carbono con oxígeno hasta dar dióxido de carbono, o en cuyo uso adicional interfieren el dióxido de carbono u oxigenados.
- 20

- En principio, con el método de adsorción acorde con la invención puede liberarse toda corriente de materiales de impurezas de monóxido de carbono, por ejemplo corrientes de gases inertes (nitrógeno, helio, neón, criptón, xenón y/o argón) o corrientes de hidrocarburos como por ejemplo alcanos (metano, etano, propano, butano, sus mezclas, isómeros y mezclas de isómeros) o alquenos (también denominados "olefinas"), como eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, 1,3-butadieno y/o estireno.
- 25

- Así mismo, para la eliminación de monóxido de carbono es posible emplear la masa de adsorción acorde con la invención en modo de no adsorción. Esto es ventajoso en particular cuando la corriente de materiales que va a ser liberada de monóxido de carbono contiene, aparte de éste, también oxígeno, está a una temperatura suficientemente alta para la transformación catalítica de oxígeno con monóxido de carbono, y en su uso adicional no interfiere con el dióxido de carbono u oxigenados. De este modo, el monóxido de carbono de corrientes de materiales que contienen monóxido de carbono y oxígeno puede reaccionar con oxígeno sobre la masa de adsorción acorde con la invención empleada como catalizador, hasta dar dióxido de carbono y ser eliminado de este modo de la corriente de materiales. Así mismo el monóxido de carbono puede ser eliminado de la corriente de materiales que contienen monóxido de carbono mediante reacción de éste con una masa de adsorción acorde con la invención que contiene óxido de cobre (I) y/o cobre (II) con formación de cobre metálico hasta dar dióxido de carbono. Así mismo es posible eliminar oxígeno de las corrientes de materiales mediante adsorción sobre la masa de adsorción acorde con la invención que contiene cobre metálico, con formación de óxido de cobre (I) y/u óxido de cobre (II). En otras palabras: la masa de adsorción acorde con la invención pueden ser empleada en todos los métodos conocidos, en los cuales se empleen como asociados de reacción por vía catalítica o de adsorción cuerpos moldeados que contienen cobre.
- 30
- 35
- 40

- De modo más preferido se emplea el método de adsorción acorde con la invención para la eliminación del monóxido de carbono de corrientes de alquenos, en particular para la eliminación de monóxido de carbono de corrientes de alquenos, que están presentes comúnmente en forma líquida. Los alquenos presentes en forma líquida no tienen típicamente - excepto por la aplicación no común de elevadas presiones - la temperatura necesaria para la eliminación catalítica de monóxido de carbono mediante reacción con oxígeno, además la formación de oxigenados interfirió en la subsiguiente aplicación para la polimerización.
- 45

- El método de adsorción acorde con la invención es particularmente adecuado para la eliminación de monóxido de carbono de propeno, 1-buteno, 2-buteno, 1,3-butadieno, mezclas de buteno, mezclas de buteno-/butadieno o estireno, para reducir el contenido de monóxido de carbono a un valor aceptable para olefinas "grado polimérico". En una forma particularmente preferida de operar, se elimina por vía de adsorción con el método acorde con la invención monóxido de carbono de propeno líquido.
- 50

El método de adsorción acorde con la invención hace posible la eliminación de monóxido de carbono de corrientes de materiales. Es particularmente adecuado para la eliminación de monóxido de carbono de corrientes de materiales que contienen en general por lo menos 0,001 ppm (en gases ppm en volumen, en líquidos ppm en peso), preferiblemente por lo menos 0,01 ppm, así como en general como máximo 1000 ppm, preferiblemente como máximo 100 ppm y de modo particularmente preferido como máximo 10 ppm de monóxido de carbono. Para concentraciones iniciales relativamente altas de monóxido de carbono es económico en muchos casos ejecutar de antemano otro método conocido de purificación, como destilación, oxidación catalítica del monóxido de carbono con oxígeno hasta dar dióxido de carbono u oxidación del monóxido de carbono con óxido de cobre con formación de cobre metálico y dióxido de carbono, opcionalmente con subsiguiente separación del dióxido de carbono y oxigenados, puesto que por demás la capacidad de adsorción de la masa de adsorción puede ser alcanzada muy rápidamente.

Para la ejecución del método de adsorción acorde con la invención se conduce la corriente de material que va a ser liberada de monóxido de carbono en el adsorbedor sobre la carga de cuerpo moldeado de la masa de adsorción acorde con la invención.

Desde el punto de vista técnico, la temperatura para el método de adsorción acorde con la invención no es crítica o sólo lo es muy poco. Las temperaturas típicas están en el rango de por lo menos -270°C; preferiblemente por lo menos -100°C y de modo particularmente preferido en -40°C, así como máximo 300°C, preferiblemente como máximo 200°C y de modo particularmente preferido como máximo 100°C. De modo conveniente la temperatura no es influenciada separadamente, sino que se trabaja la temperatura que tiene la corriente de material que va a ser tratada.

El parámetro esencial con el que se determina el grado de disminución de la concentración es - aparte de la como se describió temperatura convenientemente no influenciada particularmente - el tiempo de contacto entre la corriente de material y la masa de adsorción. Este tiempo de contacto es determinado por la velocidad de la corriente de material y el volumen del lecho de la masa de adsorción. Lo que más determina la corriente volumétrica de la corriente de material que va a ser purificada es la capacidad de las instalaciones aguas arriba o aguas abajo. Además, se limita la capacidad de absorción de la masa de adsorción de modo que para el método acorde con la invención puede emplearse solamente una determinada cantidad de masa de adsorción sobre un determinado espacio de tiempo, antes de que ella tenga que ser regenerada. Esto hace deseable concretamente primero el empleo de una cantidad tan grande como sea posible de masa de adsorción, la cual se opone sin embargo a los costos incrementales con el tamaño del adsorbedor. Por ello la cantidad de masa de adsorción en el adsorbedor es elegida en casos particulares de modo que, entre dos regeneraciones de la masa de adsorción, se alcanza por un lado el grado deseado de descenso en la concentración y por el otro lado un tiempo de operación tolerablemente corto de un adsorbedor. De modo ventajoso se proveen por lo menos dos adsorbedores, de los cuales a por lo menos uno se le puede dar admisión con el flujo de material que va ser purificado, mientras que la masa de adsorción es regenerada en por lo menos otro. Este es un objetivo de optimización rutinario para el experto.

Dependiendo del tamaño elegido de adsorbedor, se alcanza antes o después la máxima capacidad de adsorción para monóxido de carbono de la masa de adsorción allí contenida, de modo que ella tenga que ser regenerada.

Para la regeneración de la masa de adsorción acorde con la invención, primero se desconecta la corriente de material que va a ser purificada, preferiblemente se conduce ella a un adsorbedor paralelo, lleno con masa de adsorción fresca o regenerada.

La masa de adsorción que va a ser regenerada es regenerada a continuación. Esto ocurre mediante desorción. En ello, es irrelevante si antes de la desorción el monóxido de carbono adsorbido reacciona catalíticamente con oxígeno posiblemente adsorbido o reacciona por vía puramente química mediante reacción con óxido de cobre presente en la masa de adsorción hasta dar dióxido de carbono o de otra forma, acaso con hidrógeno eventualmente presente hasta dar metanol o metano, y estos productos de reacción son a continuación desorbidos; es esencial la recuperación de la capacidad de adsorción de la masa de adsorción.

La desorción es ejecutada mediante conducción de un fluido, preferiblemente un gas, mediante elevación de la temperatura o mediante una combinación de estas medidas. En formas preferidas, se hace pasar un gas a través del adsorbedor con la masa de adsorción que va a ser regenerada y en ello se calienta. El gas puede ser inerte como por ejemplo nitrógeno, metano o argón, sin embargo es posible emplear también hidrógeno, en este caso el CO es transformado hasta metanol o metano. La temperatura de desorción es ajustada en general a un valor de por lo menos 50°C, preferiblemente por lo menos 100°C y de modo particularmente preferido por lo menos 150°C así como en general como máximo 400°C, preferiblemente como máximo 350°C y de modo particularmente preferido como máximo 300°C. Por ejemplo, es adecuada una temperatura de desorción de aproximadamente 220°C. Típicamente, la duración de la regeneración esta en general en por lo menos 1 hora, preferiblemente por lo menos 10 horas y de modo particularmente preferido por lo menos 15 horas así como en general como máximo 100 horas, preferiblemente como máximo 50 horas y de modo particularmente preferido como máximo 30 horas.

A continuación de esta regeneración, la masa de adsorción en general está lista de inmediato para un nuevo uso. En el caso particular- en particular cuando la proporción deseada de cobre metálico ha cambiado respecto a la masa de adsorción activada fresca - puede ser aconsejable o necesario someter la masa de adsorción a una nueva activación.

- 5 Con la masa de adsorción y el método de adsorción acorde con la invención es posible eliminar de modo sencillo y de manera económica monóxido de carbono de corrientes de materiales. Las corrientes de materiales así purificadas pueden ser empleadas a continuación según lo esperado.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Masa de adsorción que consiste en 30 a 99,8 % en peso de cobre calculado como CuO, 0,1 a 69,9 % en peso de óxido de zinc y 3 a 69,9 % en peso de dióxido de circonio, referido en cada caso a la cantidad total de la masa de adsorción, donde la proporción de los componentes individuales suma 100 % en peso, donde el cobre está presente parcialmente en forma metálica y parcialmente en forma de óxido de cobre(I) y/u óxido de cobre(II).
2. Método para la eliminación de monóxido de carbono de corrientes de materiales que contienen monóxido de carbono mediante adsorción sobre una masa de adsorción, **caracterizado porque** la corriente de material que contiene monóxido de carbono es puesta en contacto con una masa de adsorción según la reivindicación 1.
- 10 3. Método según la reivindicación 2, **caracterizado porque** se elimina el monóxido de carbono de una corriente líquida de alqueno.
4. Método según la reivindicación 3, **caracterizado porque** el alqueno líquido es propeno, 1-buteno, 2-buteno, 1,3-butadieno, mezclas de buteno o mezclas de buteno/butadieno.
5. Método según la reivindicación 4, **caracterizado porque** se elimina monóxido de carbono de una corriente líquida de propeno.
- 15 6. Método según la reivindicación 2, **caracterizado porque** la masa de adsorción es activada antes de su empleo mediante tratamiento con un agente reductor.
7. Método según la reivindicación 6, **caracterizado porque** la masa de adsorción es activada mediante contacto con un gas que contiene hidrógeno.
- 20 8. Método según la reivindicación 2, **caracterizado porque** después de alcanzar su capacidad de absorción, la masa de adsorción es activada mediante calentamiento a una temperatura en el rango de 50 a 400°C y/o mediante el paso a través de un gas de una carga de la masa de adsorción que va a ser regenerada.
9. Método para la eliminación de monóxido de carbono de corrientes de materiales que contienen monóxido de carbono y oxígeno mediante reacción catalítica de monóxido de carbono con oxígeno hasta dar dióxido de carbono, **caracterizado porque** como catalizador se emplea la masa de adsorción definida en la reivindicación 1.