

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 507**

51 Int. Cl.:  
**B01D 53/02** (2006.01)  
**B01D 15/00** (2006.01)  
**B01J 20/08** (2006.01)  
**B01J 20/04** (2006.01)  
**B01D 53/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02759803 .6**  
96 Fecha de presentación: **27.03.2002**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1372808**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2004**

54 Título: **Procedimiento de eliminación de moléculas oxigenadas orgánicas presentes en un efluente orgánico utilizando aglomerados de alúmina**

30 Prioridad:  
**04.04.2001 FR 0104588**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**14.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**14.05.2012**

73 Titular/es:  
**AXENS**  
**89, BOULEVARD FRANKLIN ROOSEVELT**  
**92500 RUEIL MALMAISON, FR**

72 Inventor/es:  
**NEDEZ, Christophe**

74 Agente/Representante:  
**Ungría López, Javier**

ES 2 380 507 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de eliminación de las moléculas oxigenadas orgánicas presentes en un efluente orgánico utilizando aglomerados de alúmina

5 La invención se relaciona con el ámbito de la eliminación de las impurezas contenidas en efluentes industriales orgánicos en estado líquido o gaseoso. Más concretamente, se relaciona con la eliminación de impurezas oxigenadas por adsorción sobre aglomerados de alúmina.

10 Numerosos efluentes industriales gaseosos o líquidos contienen impurezas cuya eliminación es deseable. En efecto, en caso contrario, estas impurezas pueden plantear problemas medioambientales, por ejemplo. Desde una perspectiva más amplia, el mantenimiento de las impurezas en el seno del efluente puede plantear problemas de calidad (coloración del efluente, por ejemplo) o influir negativamente en una transformación aguas abajo (destrucción de un catalizador necesario para una reacción química, o reacciones parásitas que dan lugar a una disminución de la selectividad). Entre las impurezas industrialmente encontradas que puede ser deseable eliminar, figuran los

15 alcoholes y los ácidos orgánicos y, en general, moléculas oxigenadas orgánicas.

Se puede efectuar la eliminación de impurezas de un efluente industrial líquido por destilación. Los costes de tal operación son frecuentemente elevados, y además este método no permite resolver todos los problemas técnicos planteados, pudiendo, por ejemplo, ser inducida una degradación de los componentes esenciales del efluente por una elevación de la temperatura. Por otra parte, las impurezas están frecuentemente presentes en forma de débiles trazas (menos de un 1%), lo que hace desproporcionado el uso de una destilación. Finalmente, las temperaturas de diferenciación de los diferentes constituyentes del efluente por una parte, y de las impurezas por otra, no siempre son suficientemente diferentes unas de otras como para permitir la utilización de este método.

20

25 En ciertos casos específicos, se pueden eliminar impurezas mediante un lavado con un solvente adaptado. Esta solución no siempre es, sin embargo, aplicable y se plantea entonces, cada vez más, la cuestión de la recuperación de los solventes utilizados.

30 La utilización de un adsorbente sólido puede, por consiguiente, con frecuencia constituir una solución pertinente al problema planteado. Esta solución técnica puede ser utilizada con un efluente que se ha de depurar que se encuentra en forma líquida o gaseosa.

35 A tal efecto, es conocido el empleo como adsorbente sólido de aglomerados de alúmina, especialmente para eliminar impurezas constituidas por compuestos orgánicos oxigenados, tales como alcoholes y ácidos orgánicos, presentes en un efluente orgánico.

40 El fin de la invención es proponer a los usuarios un procedimiento que presenta rendimientos óptimos para la eliminación de las impurezas orgánicas oxigenadas contenidas en un efluente orgánico.

A tal efecto, la invención tiene por objeto un procedimiento de eliminación de las moléculas oxigenadas orgánicas, tales como los alcoholes y ácidos orgánicos, presentes en un efluente orgánico o gaseoso, caracterizado por realizar esta eliminación por adsorción de dichas moléculas oxigenadas orgánicas sobre aglomerados de alúmina que presentan las características siguientes:

45

- su superficie específica es superior o igual a 10 m<sup>2</sup>/g, y
  - contienen uno o más compuestos dopantes seleccionados entre los compuestos de metales alcalinos, los compuestos de metales alcalinotérreos y los compuestos de tierras raras, con un contenido másico total en estos elementos inferior a 5.000 ppm; su volumen poroso total es superior o igual a 45 ml/100 g.
- 50

Dichos compuestos dopantes son preferentemente seleccionados entre los compuestos a base de sodio, de potasio, de calcio, de magnesio y de lantano.

55 Dichos aglomerados de alúmina pueden llevar como único compuesto dopante un compuesto de sodio.

Dichos aglomerados de alúmina pueden presentarse en forma de bolas.

60 Dichas bolas pueden tener un diámetro comprendido entre 0,5 y 10 mm, preferiblemente entre 0,7 y 8 mm, muy preferiblemente entre 0,8 y 5 mm.

Los aglomerados de alúmina pueden también presentarse bajo la forma de materiales extrusionados.

Pueden entonces tener un tamaño comprendido entre 0,5 y 5 mm, preferiblemente entre 0,7 y 3 mm.

Dicho efluente orgánico puede ser un hidrocarburo o una mezcla de hidrocarburos.

5 Dicha eliminación puede ser realizada a temperatura ambiente.

Se procede preferentemente de manera periódica a una regeneración de los aglomerados de alúmina por tratamiento bajo una corriente de gas caliente.

10 Dicho gas caliente puede ser un gas inerte, cuya temperatura puede ser de al menos 130°C, preferiblemente de al menos 200°C, muy preferiblemente de al menos 230°C.

Dicho gas caliente puede ser un gas o una mezcla gaseosa oxidante, cuya temperatura es de al menos 150°C, preferiblemente de al menos 200°C.

15 Dicho gas o mezcla gaseosa oxidante es preferentemente seleccionado entre el aire, otra mezcla de oxígeno/nitrógeno y una mezcla que contenga vapor de agua.

20 Se pueden utilizar para la regeneración de los aglomerados de alúmina varios gases calientes en sucesión, siendo cada uno de dichos gases calientes de uno de los tipos precedentes.

25 Como se habrá comprendido, la invención consiste en conferir a los aglomerados de alúmina utilizados en una operación de adsorción de compuestos orgánicos oxigenados de un efluente orgánico una morfología particular en términos combinados de superficie específica, de volumen poroso total y de volumen representado por los poros de diámetro superior o igual a 70 Å. Los inventores constataron que tales aglomerados se prestaban notablemente a la adsorción de los compuestos orgánicos oxigenados.

30 Se puede reforzar aún la eficacia de las alúminas para la aplicación contemplada si se les añaden productos «dopantes» constituidos por compuestos a base de metales alcalinos o alcalinotérreos o de tierras raras. Gracias a estos dopantes, es posible obtener los resultados deseados con porosidades menores para estas alúminas.

El volumen poroso total (o VPT) y el volumen representado por los poros de diámetro superior o igual a 70 Å (o  $V_{70A}$ ) pueden ser medidos sobre una muestra de alúmina por el método clásico de porosimetría de mercurio.

35 A tal efecto, se pone la muestra de alúmina en una columna, en la cual se introduce mercurio bajo una presión P. Como el mercurio no moja la alúmina, su penetración o su no penetración en los poros de la muestra que tienen un diámetro dado es función del valor de P. Los poros más finos necesitan, para rellenarse, el establecimiento de una presión P más elevada que para el rellenado de los poros más groseros. La medida de la cantidad de mercurio que penetra en la muestra para diferentes valores de P permite conocer el volumen ocupado por los poros de diámetro superior a valores dados de este diámetro. La aplicación de una presión P tan elevada como sea posible da acceso al VPT.

45 La alúmina podrá presentarse bajo todas las formas habituales conocidas: polvo, bolas o materiales extrusionados, machacados o monolíticos. Se preferirán las bolas y los extrusionados. El tamaño de las bolas estará entonces comprendido de manera útil entre 0,5 y 10 mm, preferentemente incluido entre 0,7 y 8 mm, aún preferentemente incluido entre 0,8 y 5 mm. Los extrusionados podrán ser de forma cilíndrica o polilobulada, llenos o huecos; su tamaño estará comprendido de manera útil entre 0,5 y 5 mm, preferiblemente entre 0,7 y 3 mm.

50 Para la utilización contemplada, se pueden emplear aglomerados de alúmina de composición estándar, preparados y dotados de forma por todos los métodos conocidos que permiten obtener las características de porosidad buscadas. A modo de ejemplo, las bolas podrán ser obtenidas por medio de una tecnología giratoria, por aglomeración de un polvo de alúmina en una grageadora o un tambor. De manera conocida, este tipo de procedimiento permite obtener bolas de diámetro y de repartos de poros controlados, creándose estas dimensiones y estos repartos, en general, durante la etapa de aglomeración. Se puede crear la porosidad por diferentes medios, como la elección de la granulometría del polvo de alúmina o la aglomeración de varios polvos de alúmina de diferentes granulometrías. Otro método consiste en mezclar con el polvo de alúmina, antes de o durante la etapa de aglomeración, un compuesto, llamado porógeno, que desaparece por calentamiento y crea así una porosidad en las bolas. Como compuestos porógenos utilizados, se pueden citar, a modo de ejemplo, la harina de madera, el carbón de madera, el azufre, alquitranes, materias plásticas o emulsiones de materias plásticas, tales como el policloruro de vinilo, alcoholes polivinílicos, la naftalina o análogos. La cantidad de compuestos porógenos añadidos viene determinada por el volumen deseado. Uno o más tratamientos térmicos dan entonces un acabado a la conformación de las bolas. Se podrán obtener los extrusionados por amasado y luego extrusión de un gel de alúmina, o de un polvo de alúmina, o de una mezcla de materias primas diferentes.

Se puede obtener el polvo de alúmina inicial por deshidratación rápida de un hidróxido u oxihidróxido de aluminio (hidrargilita, por ejemplo).

5 Las características de porosidad exigidas por la invención cuando los aglomerados de alúmina tienen una composición estándar son:

- una superficie específica superior o igual a  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ,
- un VPT superior o igual a  $45 \text{ ml}/100 \text{ g}$ ,
- un  $V_{70A}$  superior a  $15 \text{ ml}/100 \text{ g}$ .

10 Sin embargo, se obtienen los mejores resultados cuando se utilizan, en lugar de aglomerados de alúmina de composición estándar, aglomerados de alúmina a los que se han incorporado uno o más compuestos «dopantes», constituidos por compuestos de metales alcalinos, compuestos de metales alcalinotérreos o compuestos de tierras raras. Preferiblemente, se seleccionan compuestos a base de sodio, de potasio, de calcio, de magnesio o de lantano. El sodio es un ejemplo privilegiado, que se puede introducir en forma de uno o de más precursores de su óxido  $\text{Na}_2\text{O}$ .

20 La adición del o de los compuestos dopantes puede ser efectuada con anterioridad o posterioridad a la operación de dotación de forma, o durante ésta.

Los compuestos dopantes están presentes en el aglomerado de alúmina a razón de un contenido másico total inferior a  $5.000 \text{ ppm}$ . Un contenido demasiado elevado en compuestos dopantes disminuye exageradamente el contenido en alúmina, y por lo tanto la superficie del adsorbente.

25 Estos compuestos dopantes permiten acentuar las propiedades adsorbentes de la superficie de los aglomerados de alúmina frente a las moléculas orgánicas oxigenadas cuya eliminación se busca.

30 La invención encuentra una aplicación privilegiada en la purificación de un efluente orgánico gaseoso o líquido, constituido por un hidrocarburo o por una mezcla de hidrocarburos, saturados o no, alifáticos y/o aromáticos, y cuyo contenido en compuestos oxigenados orgánicos, tales como los alcoholes y los ácidos orgánicos, se desea reducir. La operación es particularmente eficaz sobre un efluente líquido.

35 El o los alcoholes que se han de eliminar son del tipo general de fórmula  $\text{R-OH}$ , donde R contiene al menos un átomo de carbono (el agua queda, pues, excluida de esta aplicación). Puede tratarse de compuestos que llevan múltiples funciones alcohol (dioles o trioles especialmente), incluso aunque los monoalcoholes sean el objetivo privilegiado de la eliminación de alcoholes. La invención concierne igualmente a los compuestos fenólicos.

40 El o los ácidos orgánicos que se han de eliminar responden globalmente a la fórmula  $\text{R-COOH}$ , siendo R un átomo de hidrógeno o un radical que tiene al menos un átomo de carbono. Estos compuestos pueden llevar más de una función ácido (diácidos o triácidos, por ejemplo).

45 La operación de adsorción podrá ser generalmente efectuada a la temperatura ambiente o a una temperatura próxima a la ambiente, por ejemplo entre  $0$  y  $60^\circ\text{C}$ , pero esta condición no es en modo alguno obligatoria en el caso general.

Se aconseja proceder periódicamente a una regeneración de la alúmina utilizada, con el fin de prolongar su duración de utilización.

50 Tal tratamiento de regeneración puede ser efectuado pasando una corriente caliente de gas inerte (nitrógeno o argón, por ejemplo), a  $130^\circ\text{C}$  aproximadamente, por ejemplo, sobre el aglomerado, si las impurezas eliminadas son esencialmente alcoholes alifáticos. Una temperatura inferior a  $130^\circ\text{C}$  es aceptable si se puede prolongar el tratamiento consecuentemente.

55 En caso de que las impurezas sean esencialmente alcoholes aromáticos y/o ácidos orgánicos, será preferible llevar la corriente gaseosa a  $200^\circ\text{C}$  o más, incluso a al menos  $230^\circ\text{C}$ .

También se puede utilizar un gas o una mezcla gaseosa oxidante (tal como aire, otra mezcla de nitrógeno/oxígeno o una mezcla que contenga vapor de agua) llevada a al menos  $150^\circ\text{C}$ , incluso a al menos  $200^\circ\text{C}$ .

60 Estos diversos tratamientos pueden ser utilizados en combinación.

Se van a dar ahora ejemplos de aglomerados de alúmina según la invención y ejemplos comparativos, así como resultados de experimentos que muestran las capacidades adsorbentes de estos diversos aglomerados de alúmina

frente a alcoholes y a ácidos orgánicos mezclados con un hidrocarburo.

En la tabla 1 se dan las composiciones y morfologías de los aglomerados utilizados.

Alúmina	1	2	3	4	5	6	7
Forma	bolas	bolas	bolas	bolas	extrusionados	bolas	bolas
Diámetro (mm)	1,4-2,8	2-4	1,4-2,8	2,4-4	1,2	1,4-2,8	2,4-4
Superficie (m <sup>2</sup> /g)	328	8	252	192	255	139	181
VPT (ml/100 g)	43	52	40	71	56	114	65
V <sub>70A</sub> (ml/100 g)	15	52	14	62	43	113	56
Na <sub>2</sub> O (ppm)	3.400	600	20.000	600	600	500	10.500

5

Tabla 1: composición y morfología de los aglomerados de alúmina utilizados en los experimentos.

Los aglomerados 1, 2, 3 y 7 son ejemplos no relevantes de la invención. El aglomerado 1 posee un contenido en Na<sub>2</sub>O inferior a 5.000 ppm, que se obtuvo de manera natural en el curso de su preparación. Presenta una superficie específica importante, pero un VPT ligeramente inferior al límite bajo exigido y un V<sub>70A</sub> justo en el límite mínimo exigido. El aglomerado 2 presenta una débil superficie específica, inferior al mínimo exigido, pero un VPT y un V<sub>70A</sub> relativamente elevados. Su contenido en Na<sub>2</sub>O resultó disminuido en los tratamientos que tuvieron lugar durante su fabricación.

Los aglomerados 4, 5 y 6 guardan conformidad con la invención. Tienen todos una superficie específica elevada (aunque menor que la del aglomerado 1 de referencia).

Los aglomerados 4 y 5 tienen un VPT y un V<sub>70A</sub> elevados; el contenido en Na<sub>2</sub>O del aglomerado 4 disminuyó de manera idéntica al aglomerado 2 de referencia. El contenido en Na<sub>2</sub>O del aglomerado 5 se debe al de la materia prima utilizada, que corresponde a un gel de boehmita.

20

Se estudió la adsorción por estos aglomerados de los compuestos siguientes, mezclados con ciclohexano:

- para los alcoholes, el alcohol terc-amílico, el metanol, el pentanol, el fenol, el 4-terc-butilfenol, el 2-terc-butilfenol, el carvacrol y el 1,2-propanodiol;
- para los ácidos orgánicos, el ácido acético, el ácido n-benzoico, el ácido 2,2-dimetilbutanoico y el ácido benzoico.

25

Se realizaron los ensayos como sigue: en un vaso de precipitados, se pone una mezcla constituida por 250 ml de ciclohexano y por 1.000 ppm de un alcohol o 500 vpm de un ácido orgánico. Se pone una muestra de 0,5 g de alúmina (para los alcoholes y el ácido benzoico) o 0,2 g de alúmina (para los otros ácidos orgánicos) pretratada bajo nitrógeno durante 2 horas a 300°C en el vaso de precipitados, en una plataforma que aísla las bolas o los extrusionados de la barra de agitación de la mezcla. Un tapón de vidrio cierra el vaso de precipitados con el fin de evitar una modificación de la humedad del sistema. Se sigue el avance de la adsorción por el sesgo de inyección de muestras de la mezcla en un aparato de cromatografía en fase gaseosa.

30

35

En las tablas 2 a 6 siguientes se resumen los resultados de adsorción; se expresan en recaptación de masa de la alúmina, considerada tras pretratamiento, debida a la adsorción de un alcohol o de un ácido orgánico.

Alcohol	Alúmina	Recaptación de masa (g/100 g)
1.000 ppm de alcohol terc-amílico	1	5,5
	2	0,6
	3	12,6
	5	10,7
	6	14,1
1.000 ppm de 1-pentanol	1	1,8
	5	3,1

40

Tabla 2: adsorción de alcohol leída tras 2 horas de reacción

Alcohol	Alúmina	Recaptación de masa (g/100 g)
1.000 ppm de fenol	1	9,6
	2	0,8
	5	12,3
1.000 ppm de 4-tBu-fenol	1	6,2
	2	6,9

	4	8,1
	5	11,0
	6	10,5
	7	8,7
1.000 ppm de 2-tBu-fenol	1	5,9
	5	7,0
1.000 ppm de carvacrol	1	4,2
	5	10,3
1.000 ppm de 1,2-propanodiol	2	0,5
	4	8,6

Tabla 3: adsorción de alcohol leída tras 18 horas de reacción

Alcohol	Alúmina	Recaptación de masa (g/100 g)
1.000 ppm de alcohol terc-amílico	1	23,9
	2	1,6
	4	29,8
	5	33,5

5 Tabla 4: adsorción de alcohol leída tras 320 horas de reacción

Ácido orgánico	Alúmina	Recaptación de masa (g/100 g)
500 vpm de ácido acético	1	7,9
	2	0,3
	3	9,5
	5	12,5
	500 vpm de ácido n-hexanoico	1
2		0,2
3		2,5
4		3,2
5		5,3
500 vpm de ácido 2,2-dimetilbutanoico	1	2,7
	2	0,3
	3	3,6
	4	7,3
	5	10,5
	6	10,1
	7	7,9
500 vpm de ácido benzoico	1	2,2
	2	0,2
	3	3,5
	4	10,3
	5	14,9
	6	13,8
	7	11,5

Tabla 5: adsorción de ácido orgánico leída tras 20 horas de reacción

Ácido orgánico	Alúmina	Recaptación de masa (g/100 g)
500 vpm de ácido 2,2-dimetilbutanoico	1	3,3
	2	0,4
	3	5,1
	4	9,5
	5	13,7
500 vpm de ácido benzoico	1	3,7
	2	0,3
	3	5,9
	4	12,0
	5	16,9
	6	15,5
	7	13,1

Tabla 6: adsorción de ácido leída tras 44 horas de reacción

5 El análisis de estos ensayos muestra que la condición que se refiere a una superficie específica elevada del aglomerado de alúmina es indispensable, ya que la muestra 2 no ofrece más que resultados de adsorción mediocres en todos los casos, a pesar de un VPT y un  $V_{70A}$  ambos elevados.

10 Cuando se comparan las alúminas 4, 5 y 6 según la invención, depuradas de  $Na_2O$ , con la alúmina 1 de referencia, que ha conservado su contenido normal en  $Na_2O$  pero presenta un VPT y un  $V_{70A}$  inferiores, las alúminas según la invención son sistemáticamente más ventajosas.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento de eliminación de las moléculas oxigenadas orgánicas, tales como los alcoholes y ácidos orgánicos, presentes en un efluente orgánico líquido o gaseoso, **caracterizado por** realizar esta eliminación por adsorción de dichas moléculas oxigenadas orgánicas sobre aglomerados de alúmina que contienen uno o más compuestos dopantes seleccionados entre los compuestos de metales alcalinos, los compuestos de metales alcalinotérreos y los compuestos de tierras raras, cuyo contenido másico total en estos elementos es inferior a 5.000 ppm, presentando dichos aglomerados las características siguientes:
- 10                   - una superficie específica superior o igual a 10 m<sup>2</sup>/g y  
                       - un volumen poroso total superior o igual a 45 ml/100 g y un V<sub>70A</sub> superior o igual a 15 ml/100 g.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por** seleccionar dichos compuestos dopantes entre los compuestos a base de sodio, de potasio, de calcio, de magnesio o de lantano.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado por** llevar dichos aglomerados de alúmina como único compuesto dopante un compuesto de sodio.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por** presentarse dichos aglomerados de alúmina en forma de bolas.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado por** tener dichas bolas un diámetro comprendido entre 0,5 y 10 mm.
- 25 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por** presentarse los aglomerados de alúmina en forma de materiales extrusionados.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado por** tener dichos materiales extrusionados un tamaño comprendido entre 0,5 y 5 mm.
- 30 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por** ser dicho efluente orgánico un hidrocarburo o una mezcla de hidrocarburos.
- 35 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por** realizar dicha eliminación a temperatura ambiente.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por** proceder periódicamente a una regeneración de los aglomerados de alúmina por tratamiento bajo corriente de gas caliente.
- 40 11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado por** ser dicho gas caliente un gas inerte.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado por** ser la temperatura de dicho gas inerte de al menos 130°C.
- 45 13. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado por** ser dicho gas caliente un gas o una mezcla gaseosa oxidante cuya temperatura es de al menos 150°C.
- 50 14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado por** seleccionar dicho gas o mezcla gaseosa oxidante entre el aire, otra mezcla de oxígeno/nitrógeno y una mezcla que contiene vapor de agua.
15. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado por** utilizar para la regeneración de los aglomerados de alúmina varios gases calientes en sucesión, siendo dichos gases calientes del tipo según una al menos de las reivindicaciones 11 a 14.