

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 558**

51 Int. Cl.:

B01J 23/72 (2006.01)

B01J 27/04 (2006.01)

B01J 27/043 (2006.01)

B01J 37/20 (2006.01)

C07C 7/148 (2006.01)

C07C 7/167 (2006.01)

C10G 70/02 (2006.01)

C07C 7/163 (2006.01)

C07C 5/09 (2006.01)

B01D 53/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2007 E 07802844 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.01.2016 EP 2056962**

54 Título: **Procedimiento para la retirada de oxígeno, óxidos de nitrógeno, acetilenos y/o dienos de mezclas de gases que contienen olefinas ricas en hidrógeno**

30 Prioridad:

25.08.2006 US 840026 P

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

23.03.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**RUDOLF, PETER;
BENDER, MICHAEL y
KOCH, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 564 558 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 para la retirada de oxígeno, óxidos de nitrógeno, acetilenos y/o dienos de mezclas de gases que contienen olefinas ricas en hidrógeno

5 La invención se refiere a un procedimiento para la retirada de acetileno y opcionalmente uno o varios de los componentes seleccionados del grupo que consiste en oxígeno, óxidos de nitrógeno y dienos de mezclas de gases que contienen olefinas ricas en hidrógeno que contienen estos componentes.

10 Corrientes de hidrocarburos que contienen olefinas ricas en hidrógeno se obtienen a escala industrial en denominados craqueadores de vapor (instalaciones de olefina) por la disociación térmica de parafinas o en refinerías por la disociación catalítica de parafinas en denominadas instalaciones de FCC (FCC: craqueo catalítico fluido, por sus siglas en inglés). Estos gases disociados contienen hidrocarburos poco saturados (parafinas) e hidrocarburos insaturados (olefinas y acetilenos) así como hidrógeno molecular. Además, en estos gases disociados están contenidas impurezas en el intervalo de algunas partes por millón hasta algún porcentaje.

15 Como productos de valor, se recuperan de los gases disociados del craqueador de vapor o bien instalaciones de FCC por destilación y opcionalmente otras transformaciones catalíticas, entre otros, olefinas, principalmente etileno y propileno. Estos productos se utilizan en instalaciones químicas para producir polímeros como polietileno o polipropileno o bien sustancias químicas como, por ejemplo, estireno, cumeno, butiraldehído u óxido de propileno.

20 Como subproductos en los procedimientos disociados se forman acetilenos y dienos que no representan ningún productor de valor primario, sino que pueden interferir en el procesamiento posterior de las olefinas. Especialmente en craqueadores de vapor, estos compuestos se presentan en el intervalo porcentual y se retiran ahí por hidrogenaciones selectivas. Si el gas disociado se separa primero destilativamente y después se hidrogena selectivamente, se habla de una hidrogenación de cola. Si el gas disociado se hidrogena primero selectivamente y a continuación se separa en los distintos constituyentes, se habla de una hidrogenación frontal. En las etapas de hidrogenación selectiva se usan preferentemente catalizadores que contienen paladio, en los cuales se utilizan pequeñas cantidades del metal noble como componente activo sobre un soporte de catalizador oxidico. De manera alternativa, en hidrogenaciones frontales también pueden utilizarse catalizadores que contienen níquel.

25 En los catalizadores de hidrogenación selectiva es común que reaccionen sensiblemente a la presencia de impurezas que se acumulan por adsorción sobre la superficie del catalizador. Ahí interfieren de distintas maneras en la transformación catalítica de los acetilenos y dienos a olefinas. Típicamente, el grado de transformación de los acetilenos y dienos disminuye y permanecen restos de estos compuestos en la corriente de producto de valor y causan ahí problemas en el procesamiento posterior.

30 Este procedimiento denominado envenenamiento es, normalmente, irreversible. El lecho de catalizador desactivado debe intercambiarse por un lecho de catalizador fresco para restablecer el grado de transformación deseado. Al mismo tiempo, impurezas contenidas en el gas disociado como NO_x, oxígeno y acetileno pueden dar como resultado problemas de corrosión u obstrucción de partes de la instalación y, con ello, dar como resultado un riesgo para el personal operativo y el entorno y también causar daño económico. De esta manera, óxidos de nitrógeno, oxígeno y acetilenos en el gas disociado pueden dar como resultado depósitos explosivos (denominados "hielo azul", "gomas azules", "líquidos azules") en la denominada "caja fría" del craqueador de vapor, al intercambiador de calor central de la instalación de destilación criogénica. En la retirada de estos depósitos para la prevención de obstrucciones pueden producirse explosiones.

35 Los óxidos de nitrógeno están contenidos en gases disociados de craqueadores de vapor y especialmente de instalaciones de FCC en el intervalo de ppm. Se originan de compuestos que contienen nitrógeno por distintos procesos de oxidación. El oxígeno está presente sobre todo en gases disociados de instalaciones de FCC. Los rastros de oxígeno llegan en esta corriente de material por arrastre desde la parte de regenerador de la instalación de FCC. Para la prevención de los depósitos explosivos, deben retirarse, por eso, óxidos de nitrógeno y oxígeno de los gases disociados antes de que estos se procesen en la parte fría de craqueadores de vapor. Actualmente, para esto se utilizan catalizadores que contienen níquel que, sin embargo, transforman una parte de las olefinas valiosas contenidas en el gas disociado en parafinas menos valiosas. Además, catalizadores de níquel pueden liberar tetracarbonilo de níquel venenoso en la corriente de gas disociado en presencia de monóxido de carbono.

40 Otras impurezas comprenden compuestos de elementos como, por ejemplo, azufre, arsénico, fósforo, mercurio, vanadio, cadmio o plomo. Estos elementos representan asimismo considerables venenos de catalizador y pueden envenenar los catalizadores en las etapas de hidrogenación selectiva. Pueden no transformarse químicamente de manera que podrían permanecer como compuestos inocuos en el gas disociado. Por eso, estos elementos se acumulan por adsorción física o química sobre un adsorbente de limpieza adecuado y, con ello, se retiran del gas disociado. En este caso, se utilizan, por ejemplo, adsorbentes que contienen óxido de plomo, que son problemáticos por su peligrosidad para el entorno y la salud.

55 Para llevar a cabo las mencionadas etapas de limpieza, la corriente de gas disociado debe guiarse por varias unidades de limpieza separadas, en las cuales se llevan a cabo las respectivas reacciones químicas para la retirada de los componentes que interfieren o una adsorción. Esto da como resultado un gran número de reactores y lechos

de catalizador para fines de limpieza en la instalación petroquímica. Por eso, es deseable llevar a cabo simultáneamente varias etapas de limpieza en un único lecho de catalizador y de adsorción y, con ello, reducir la complejidad del procedimiento completo.

5 El documento WO-A 2004/033598 revela un procedimiento para la retirada de oxígeno y acetilenos de una corriente de gas que contiene olefinas rica en hidrógeno contenida en estos, como se produce en el craqueo autotérmico de hidrocarburos parafínicos como etano. A este respecto, se transforma la corriente de gas en un catalizador que contiene un metal del grupo 10 u 11 de la tabla periódica de los elementos o su óxido sobre un soporte. Catalizadores preferentes contienen platino y estaño sobre dióxido de silicio o cobre sobre un soporte de zeolita.

10 El documento EP 0 225 185 revela un procedimiento semejante, pudiendo utilizarse, entre otros, sulfuro de cobre como catalizador para la hidrogenación selectiva de acetileno.

15 El objetivo de la presente invención es poner a disposición un procedimiento para la retirada de subcomponentes que interfieren de corrientes de gas que contienen hidrógeno y olefinas, en el que los subcomponentes que interfieren se transforman o se adsorben de manera eficiente en componentes inofensivos sin que las olefinas contenidas como productos de valor se transformen a un nivel prácticamente considerable. El objetivo de la invención es especialmente poner a disposición un tal procedimiento para la limpieza de corrientes de gas disociado que contienen olefinas ricas en hidrógeno como se produce en el craqueo (craqueo de vapor o craqueo catalítico). El objetivo es, además, poner a disposición un tal procedimiento con el que puedan retirarse el mayor número posible de distintos subcomponentes no deseados en una etapa de procedimiento.

20 Se resuelve el objetivo por un procedimiento para la retirada de acetileno y opcionalmente uno o varios de los componentes seleccionados del grupo que consiste en oxígeno, óxidos de nitrógeno y dienos de una mezcla de gases que contiene acetileno y opcionalmente uno o varios de los componentes seleccionados del grupo que consiste en oxígeno, óxidos de nitrógeno y dienos, y además hidrógeno, una o varias olefinas que no son dienos y opcionalmente otros componentes de gas, en el que la mezcla de gases se pone en contacto con un catalizador en una zona de reacción, caracterizado porque el catalizador contiene sulfuro de cobre (I).

25 Catalizadores que contienen sulfuro de cobre (I) adecuados se obtienen a partir de un material que contiene un óxido de cobre CuO por reducción del óxido de cobre a cobre metálico y sulfuración del cobre con un compuesto que contiene azufre. El material que contiene un óxido de cobre contiene, en general, del 5 al 80 % en peso, preferentemente del 10 al 50 % en peso de CuO preferiblemente mezclado con un material de soporte inerte poroso, por ejemplo, óxido de aluminio, SiO₂, SiO₂/Al₂O₃, zeolita, arcillas, pero también otros óxidos u óxidos mixtos de Cr, Zr, Zn, Y, Ce, Sn, Ca, Sr, Mg, Ba y Ti así como sus mezclas, por ejemplo, Siralox, CaTiO₃, MgAl₂O₄ y Mg₂SiO₄. La producción del catalizador se realiza por impregnación o por precipitación y puede llevarse a cabo de acuerdo con el estado de la técnica. A continuación se extruye el catalizador o se forman comprimidos del mismo. En general, se reduce CuO en una atmósfera que contiene hidrógeno a cobre metálico. Compuestos que contienen azufre adecuados con los cuales se sulfuran son sulfuro de hidrógeno y compuestos que contienen azufre orgánicos, especialmente disulfuros de dialquilo como disulfuro de dimetilo, disulfuro de dietilo y disulfuro de dipropilo, y polisulfuros de dialquilo como polisulfuro de di-terc-butilo. La sulfuración puede realizarse por conducción de un gas que contiene el reactivo de sulfuración por el material que contiene cobre activo reducido o por tratamiento del material que contiene cobre activo reducido con una solución del reactivo de sulfuración. La etapa de reducción y de sulfuración también puede realizarse simultáneamente, por ejemplo, por conducción de una mezcla de gases que contiene hidrógeno y sulfuro de hidrógeno por el material que contiene óxido de cobre. Tras la sulfuración y antes de la utilización del catalizador en el procedimiento de acuerdo con la invención, el catalizador puede activarse adicionalmente con una corriente que contiene hidrógeno.

45 En una forma de realización, el catalizador que contiene sulfuro de cobre (I) se produce por reducción (activación) del material que contiene óxido de cobre con una corriente de gas que contiene hidrógeno a una presión de, por ejemplo, de 0,01 a 1 MPa y a una temperatura de, por ejemplo, 150 a 250 °C y posterior sulfuración con una corriente de gas que contiene H₂S a una presión de, por ejemplo, de 0,1 a 2 MPa y a una temperatura de, por ejemplo, 150 a 250 °C. La corriente de gas que contiene H₂S contiene, por ejemplo, del 0,1 al 10 % en volumen de H₂S en hidrógeno.

50 En otra forma de realización, el material que contiene cobre activado anteriormente con hidrógeno se trata con una corriente de gas que contiene un disulfuro de dialquilo en hidrógeno. En otra forma de realización, el material que contiene cobre activado se trata con una solución de polisulfuro de dialquilo, por ejemplo, polisulfuro de di-terc-butilo, en un disolvente de hidrocarburo, por ejemplo, heptano.

El catalizador está dispuesto, en general, en forma de partículas (por ejemplo, en forma de comprimidos o extruidos) como lecho fijo. Varios de tales lechos de limpieza pueden estar dispuestos en serie en varios reactores.

55 Preferentemente, el catalizador contiene sulfuro de cobre (I) sobre un soporte.

La mezcla de gases que contiene olefina para limpiar puede contener solo uno de los cuatro componentes que interfieren oxígeno, óxidos de nitrógeno, acetilenos (alquinos) o dienos, dos de los cuatro componentes, así, solo oxígeno y óxidos de nitrógeno, solo oxígeno y acetilenos, solo oxígeno y dienos u óxidos de nitrógeno y acetilenos,

óxidos de nitrógeno y dienos, o acetilenos y dienos, tres de los cuatro componentes, así, oxígeno, óxidos de nitrógeno y acetilenos u óxidos de nitrógeno, acetilenos y dienos u oxígeno, acetilenos y dienos u oxígeno, óxidos de nitrógeno y dienos o los cuatro componentes.

5 Acetilenos son, por ejemplo, acetileno (etino), propino y 1- o 2-butino; dienos son, por ejemplo, aleno o butadienos, como 1,3-butadieno o 1,2-butadieno. Óxidos de nitrógeno son NO, NO₂ y N₂O₃, que existen frecuentemente mezclados entre sí. Acetilenos y dienos existen frecuentemente en común.

Como olefinas, la mezcla de gas para limpiar contiene preferentemente eteno y/o propeno.

10 El contenido de oxígeno (siempre y cuando esté presente oxígeno) de la mezcla de gases de entrada está, en general, en el intervalo de 1 ppm al 3 % en volumen, preferentemente de 1 a 2000 ppm. El contenido de óxido de nitrógeno de la mezcla de gases de entrada (siempre y cuando estén presentes óxidos de nitrógeno) está, en general, en el intervalo de 1 a 2000 ppm, preferentemente de 5 a 1000 ppm. El contenido de acetileno de la mezcla de gases de entrada (siempre y cuando estén presentes acetilenos) está, en general, en el intervalo de 5 ppm al 1 % en volumen, preferentemente de 5 a 2000 ppm. El contenido de dieno de la mezcla de gases de entrada (siempre y cuando estén presentes dienos) está, en general, en el intervalo de 5 ppm al 1 % en volumen, preferentemente de 5 a 2000 ppm. El contenido de hidrógeno de la mezcla de gases de entrada está, en general, en el intervalo del 1 al 70 % en volumen, preferentemente del 1 al 40 % en volumen. El contenido de olefina de la mezcla de gases de entrada está, en general, en el intervalo del 1 al 60 % en volumen, preferentemente del 1 al 20 % en volumen.

20 Como otros componentes de gas, la mezcla de gases para limpiar contiene, en general, alcanos como metano, etano, propano y butano. Al mismo tiempo, aún puede contener vinilacetileno. Adicionalmente, aún pueden estar contenidos en la corriente de gas compuestos que contienen azufre como, por ejemplo, H₂S, COS, tioles o tioéteres. Aparte de eso, la corriente de gas también puede contener CO, CO₂, N₂ y compuestos que contienen nitrógeno (por ejemplo, NH₃).

25 Como componentes adicionales pueden estar presentes hidrocarburos superiores como, por ejemplo, componentes C₅ y/o C₆.

Al mismo tiempo, la mezcla de gases de entrada puede contener compuestos tóxicos del fósforo, arsénico, cadmio, mercurio, vanadio o plomo. Ejemplos son fosfina (PH₃), hidruro de arsénico (AsH₃) y Hg. Estos pueden estar contenidos en la mezcla de gases en cantidades de, en total, 10 a 1000 ppm.

30 Otro objeto de la presente invención es, por eso, procedimiento de acuerdo con la invención en el que la mezcla de gases de entrada contiene uno o varios compuestos que contienen fósforo, arsénico, cadmio, mercurio, vanadio y/o plomo, retirándose estos de la mezcla de gases por adsorción en el catalizador.

35 En general, la temperatura en la zona de reacción está en el intervalo de 150 a 300 °C, preferentemente de 150 a 275 °C y la presión en la zona de reacción está en el intervalo de 0,5 a 4 MPa, preferentemente de 0,5 a 3,5 MPa. La carga (GHSV, velocidad espacial de gas por hora) está, en general, en el intervalo de 500 a 3000 h⁻¹, preferentemente de 1000 a 2000 h⁻¹.

40 El procedimiento de acuerdo con la invención destaca por una selectividad muy elevada. De esta manera, se retiran en general al menos el 98 %, preferentemente al menos el 99,5 % de los componentes que interfieren O₂, NO_x, acetilenos y/o dienos de la corriente de gas que contiene olefina para limpiar. Pero, a este respecto, solo se hidrogena en una medida muy secundaria la olefina contenida en la corriente de gas al alcano correspondiente, por ejemplo, eteno a etano o propeno a propano. De esta manera, se hidrogena, en general, menos del 1 % de la olefina contenida en la corriente de gas al alcano correspondiente.

45 El procedimiento también destaca, además, porque en la corriente de gas se adsorben asimismo compuestos contenidos del fósforo, arsénico, cadmio, mercurio, vanadio o plomo en el catalizador. De esta manera, se adsorben, en general, al menos el 50 %, preferentemente al menos el 95 % de estos compuestos en un lecho de limpieza del catalizador.

50 El procedimiento de acuerdo con la invención también destaca, además, porque con un y el mismo catalizador puede retirarse una serie completa de subcomponentes que interfieren. El catalizador puede estar dispuesto en solo un lecho de limpieza o en una cascada de varios lechos de limpieza conectados en serie. Cuando se trabaja con una cascada de reactores, pueden variar las condiciones de reactor a reactor para lograr un resultado de limpieza óptimo.

Ejemplos

Producción de catalizadores de cobre sulfatados

Ejemplo 1

5 A partir de un catalizador que contiene óxido de cobre (45 % de CuO, 16 % de MgO, 35 % de SiO₂, 0,9 % de Cr₂O₃, 1,1 % de BaO y 0,6 % de ZnO) se convirtió en una primera etapa el cobre oxídico en cobre elemental por reducción en una atmósfera que contiene hidrógeno. Para ello, se llenaron 50 ml del catalizador de óxido de cobre en la forma oxídica en un reactor de 200 ml. El reactor se inertizó y se admitió sin presión con un gas que contiene hidrógeno (100 NI/h, 5 % de H₂ en N₂, 200 °C, 24 h). Inmediatamente después de esta reducción, el catalizador se sometió a una sulfuración. Para ello, se inundó el catalizador reducido durante 6 h con el 1 % en volumen de H₂S en H₂ (50 NI/h en total) a 1 MPa y 220 °C. Seguidamente, se analizó el catalizador de cobre sulfatado obtenido de esta manera. Con DRX ya no se detectó ninguna cristalita de cobre elemental; en cambio, mediante DRX se detectaron Cu₂S así como, en menor medida, Cu₃₁S₁₆. El análisis elemental produjo una relación de masas de Cu/S de 3,78. Dependiendo de las condiciones en la sulfuración, pueden obtenerse relaciones atómicas de entre 1,8 : 1 y 2,4 : 1.

10 La producción del catalizador se consigue también a partir del catalizador de óxido de cobre cuando este se trata directamente con una mezcla de H₂S y H₂ (1 % en volumen de H₂S, 5 % en volumen de H₂, 94 % en volumen de N₂) durante un período de 12 h.

15 La producción del catalizador se consigue también si se transforma el catalizador de cobre reducido con H₂ en un tubo giratorio con reactivos que contienen azufre como disulfuro de dimetilo, disulfuro de dietilo y disulfuro de dipropilo en presencia de H₂.

Ejemplo 2

20 La producción del catalizador se consigue también si se transforma el catalizador de cobre reducido con hidrógeno en fase líquida con un polisulfuro. Para ello, se añadieron, por ejemplo, 200 g del catalizador de cobre reducido a una solución de 35 g de polisulfuro de di-terc-butilo en 200 g de heptano. Seguidamente, se destiló al vacío el disolvente a 50 °C. Seguidamente, se secó a 50 °C y 0,001 MPa.

La relación de masas de Cu/S ascendió a 3,16. El catalizador se activó, seguidamente, a 150 °C con un gas que contiene hidrógeno (5 % de H₂ en N₂).

Ejemplo 3

25 Se obtuvo PuriStar R3-81, un catalizador que contiene cobre, de manera correspondiente al procedimiento descrito en el Ejemplo 1, activándose la fase previa que contiene CuO in situ en primer lugar con gas que contiene hidrógeno y seguidamente convirtiéndose con H₂S en hidrógeno en la forma sulfatada.

Prueba de catalizador

Ejemplo 4

30 Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor experimental accionado continuamente (50 ml de catalizador). Los distintos componentes de entrada gaseosos se mezclaron antes de la entrada en el reactor y seguidamente se precalentaron a temperatura de reacción. El reactor aislado térmicamente y provisto de calentadores de apoyo se inundó de arriba abajo. La temperatura de reacción se varió entre 150 y 250 °C. La presión del reactor ascendió a 1 MPa. La detección de la temperatura se realizó por varios termoelementos a lo largo del lecho del catalizador. Se utilizó el catalizador del Ejemplo 3 en forma de comprimidos. Tras el paso por el reactor, la mezcla de gases del producto se distendió a presión normal. Los componentes de hidrocarburo de la mezcla de gases del producto se analizaron en línea vía CG. La concentración de O₂ se analizó asimismo en línea. La mezcla de gases de entrada tenía la siguiente composición (MAPD = metilacetileno/propadieno):

Acetileno:	20 ppm
MAPD:	20 ppm
1,3-butadieno:	20 ppm
1-buteno:	1 % en volumen
H ₂ S:	20 ppm
O ₂ :	200 ppm
NO _x :	250 ppm
CO:	3 % en volumen
H ₂ :	20 % en volumen
C ₂ H ₄ :	13 % en volumen
C ₃ H ₆ :	5 % en volumen
Hg	10 ppm
As	10 ppm
Etano	0,002 %
Propano	0,002 %

(continuación)

Metano Resto

5 La transformación se realizó a temperaturas de 150 a 250 °C, una presión de 1 MPa y una GHSV de 1000/h. El catalizador se precalentó bajo N₂ a una temperatura de 150 °C antes de añadirse la corriente de gases de entrada. La serie de mediciones se comenzó a partir de 150 °C y seguidamente se aumentó la temperatura gradualmente a 250 °C en el accionamiento del reactor en funcionamiento. El análisis de la descarga produjo los siguientes resultados:

Temp.	150 °C	175 °C	250 °C
Acetileno [ppm]	14	4	indetectable
MAPD [ppm]	17	5,5	1
1,3-butadieno [ppm]	9	2	indetectable
1-buteno [%]	1,05	1,03	1
H ₂ S [ppm]	17	21	23
O ₂ [ppm]	38	6	< 0,5
NO _x [ppm]	118	3,5	< 1
CO [% en volumen]	3	3	2,9
H ₂ [% en volumen]	19,3	19,5	19,3
C ₂ H ₄ [% en volumen]	13,0	12,9	12,9
C ₃ H ₆ [% en volumen]	5,0	5,1	5,1
Hg [ppm]	< 100 ppb	< 100 ppb	< 100 ppb
As [ppm]	< 100 ppb	< 100 ppb	< 100 ppb
Etano [%]	0,011	0,016	0,024
Propano [%]	0,005	0,007	0,01

Resto de metano

Los resultados de los experimentos están resumidos en la tabla a continuación:

Intervalo de temperatura [°C]	150-250 °C		
	150 °C	175 °C	250 °C
Transformación de NO _x [%]	53	99	> 99,6
Transformación de O ₂ [%]	82	97	> 99,7
Transformación de acetileno [%]	30	80	> 99
Formación de etano [%]	0,07	0,11	0,17
Formación de propano [%]	0,06	0,1	0,16

10 El catalizador presentó una elevada actividad para la transformación de las impurezas. Solo se hidrogenaron pequeñas cantidades de olefinas. La transformación de las impurezas estuvo prácticamente completa durante el período de prueba de 1500 horas. El catalizador no se desactivó en el transcurso de la prueba. Un análisis del catalizador usado mostró que se habían acumulado arsénico y mercurio sobre el catalizador. Sin embargo, la cantidad de los venenos de catalizador acumulados no provocó ninguna desactivación de las especies de cobre activas. Por lo tanto, catalizadores sulfatados que contienen cobre son muy adecuados para la limpieza de gases
15 disociados de craqueadores.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la retirada de acetileno y dado el caso uno o varios de los componentes seleccionados del grupo que consiste en oxígeno, óxidos de nitrógeno y dienos de una mezcla de gases que contiene acetileno y dado el caso uno o varios de los componentes seleccionados del grupo que consiste en oxígeno, óxidos de nitrógeno y dienos, y además hidrógeno, una o varias olefinas que no son dienos y dado el caso otros componentes de gas, en el que la mezcla de gases se pone en contacto con un catalizador en una zona de reacción, **caracterizado porque** el catalizador contiene sulfuro de cobre (I).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el catalizador contiene sulfuro de cobre (I) sobre un soporte.
- 10 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la mezcla de gases contiene oxígeno.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la mezcla de gases contiene óxidos de nitrógeno.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la mezcla de gases contiene dienos.
- 15 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la mezcla de gases contiene eteno y/o propeno como olefinas.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el contenido de oxígeno de la mezcla de gases de entrada está en el intervalo de 1 ppm al 3 % en volumen.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el contenido de óxido de nitrógeno de la mezcla de gases de entrada está en el intervalo de 1 a 2000 ppm.
- 20 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el contenido de acetilenos de la mezcla de gases de entrada está en el intervalo de 5 ppm al 1 % en volumen.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el contenido de dieno de la mezcla de gases de entrada está en el intervalo de 5 ppm al 1 % en volumen.
- 25 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el contenido de hidrógeno de la mezcla de gases está en el intervalo del 1 al 70 % en volumen.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el contenido de olefina de la mezcla de gases de entrada está en el intervalo del 1 al 60 % en volumen.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la temperatura en la zona de reacción se encuentra en el intervalo de 150 a 300 °C y la presión en la zona de reacción en el intervalo de 0,5 a 4 MPa.
- 30 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la mezcla de gases de entrada contiene uno o varios compuestos que contienen fósforo, arsénico, cadmio, mercurio, vanadio y/o plomo, retirándose estos de la mezcla de gases por adsorción en el catalizador.