

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 669 599**

51 Int. Cl.:

B01D 53/02	(2006.01)
B01D 15/00	(2006.01)
B01D 15/10	(2006.01)
B01D 15/18	(2006.01)
C01B 7/07	(2006.01)
C01B 7/09	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.05.2012 PCT/GB2012/051214**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.04.2013 WO13045883**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.05.2012 E 12728739 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2760558**

54 Título: **Proceso de purificación**

30 Prioridad:

29.09.2011 GB 201116801

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

28.05.2018

73 Titular/es:

**JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED
COMPANY (100.0%)
5th Floor 25 Farringdon Street
London EC4A 4AB, GB**

72 Inventor/es:

**BAPTIST, COLIN;
CAHILL, CLAIRE;
COUSINS, MATTHEW JOHN;
DAVIS, DAVID;
WILSON, MICHELLE TAYLOR y
YOUNG, CHRISTOPHER JOHN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 669 599 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

Proceso de purificación

La presente invención se refiere a procesos de purificación y en particular a la eliminación de compuestos halogenados, en particular compuestos de cloro, de fluidos de proceso, gaseosos o líquidos.

5 Los compuestos halogenados tales como cloruro de hidrógeno y compuestos de cloruro orgánicos pueden estar presentes como contaminantes en diversos fluidos de proceso, pero son un problema particular en el procesamiento de gases y líquidos que contienen hidrógeno e hidrocarburos, en los que pueden producir daño corrosivo a equipos y envenenar los catalizadores usados en el procesamiento de hidrocarburos. Por lo general se desea tener un fluido de proceso que contenga al menos aproximadamente 2 ppm, y que tenga preferentemente menos de
10 aproximadamente 0,1 ppm, en volumen de tales contaminantes.

El documento WO 99/39819 (A1) describe unidades absorbentes conformadas adecuadas para uso como absorbentes de cloruro que comprenden una mezcla íntima calcinada de componentes alcalinos o alcalinotérreos, de cinc y aluminio que tienen una proporción atómica de metal alcalino o alcalinotérreo con respecto a cinc en el intervalo de 0,5x a 2,5x y una proporción atómica de metal alcalino o alcalinotérreo con respecto a aluminio en el
15 intervalo de 0,5x a 1,5x, en la que x es la valencia del metal alcalino o alcalinotérreo, y que contiene de un 5 % a un 20 % en peso de un aglutinante. Las composiciones preferentes se preparan a partir de carbonato o bicarbonato de sodio, carbonato de cinc básico u óxido de cinc y alúmina o alúmina hidratada. Los materiales de este tipo tienen cierta capacidad para compuestos de cloruro orgánico además de su excelente capacidad de absorción de cloruro de hidrógeno, pero los procesos que ofrezcan una eliminación mejorada de cloruro orgánico son altamente
20 deseables.

El documento US2011/0040136 describe un proceso para la purificación por eliminación de cloro en forma de cloruro de hidrógeno y compuestos organoclorados por contacto en presencia de hidrógeno de al menos una parte del efluente a partir de una zona de reformado, producción de compuestos aromáticos, deshidrogenación, isomerización o hidrogenación, dicha parte del efluente que comprende olefinas, cloruro de hidrógeno y compuestos
25 organoclorados, en una zona de eliminación comprendiendo una disposición de cadena de dos masas, siendo la primera masa una masa que comprende al menos un metal del grupo VIII depositado sobre un soporte mineral y siendo la segunda masa un adsorbente de cloruro de hidrógeno. En este proceso, el catalizador del Grupo VIII (Pt o Pd) cataliza la hidrogenación de los compuestos organoclorados, que a continuación se capturan en el adsorbente de cloruro de hidrógeno.

30 El documento US 6 060 033 A desvela la eliminación de haluros de hidrógeno de corrientes de hidrocarburos utilizando alúmina alcalina. La formación de hidrocarburos clorados que contienen "aceite verde" se reduce cargando previamente agua sobre alúmina dopada con sodio.

La presente invención ofrece un proceso alternativo sin catalizadores de hidrogenación de Pt o Pd de coste elevado en el que un sorbente de haluro de hidrógeno se coloca antes de un sorbente de haluro orgánico de modo que el
35 sorbente de haluro orgánico no se satura con haluro de hidrógeno. De esta forma, se mejora la eliminación combinada de haluro orgánico, que los inventores han encontrado que se puede formar sobre la superficie de ciertos sorbentes de haluro de hidrógeno.

En consecuencia, la invención proporciona un proceso para eliminar compuestos halogenados de un fluido de proceso, que comprende las etapas de (i) pasar un fluido de proceso que contiene haluro de hidrógeno sobre un
40 primer sorbente para eliminar el haluro de hidrógeno y generar un fluido de proceso empobrecido en haluro de hidrógeno y a continuación, (ii) pasar el fluido de proceso empobrecido en haluro de hidrógeno sobre un segundo sorbente para eliminar compuestos de haluro orgánico del mismo, en el que el primer sorbente comprende una alúmina alcalinizada o una cinc-alúmina alcalinizada, y el segundo sorbente es diferente del primer sorbente y comprende una alúmina seleccionada entre una alúmina de transición o una alúmina hidratada, una zeolita
45 seleccionada entre zeolita Y o zeolita 13X, o un óxido de metal de transición seleccionado entre óxido de hierro, óxido de manganeso, óxido de cobre y óxido de níquel.

La invención proporciona adicionalmente un sistema de purificación adecuado para eliminar compuestos halogenados de fluidos de proceso que comprenden el primer sorbente y, corriente abajo de dicho primer sorbente, el segundo sorbente en el que el primer sorbente elimina el haluro de hidrógeno de dicho fluido de proceso para
50 generar un fluido de proceso empobrecido en haluro de hidrógeno y el segundo sorbente elimina los compuestos de haluro orgánico del fluido de proceso empobrecido en haluro de hidrógeno, en el que el primer sorbente comprende microgránulos, gránulos o extruídos que comprenden una alúmina alcalinizada o una cinc-alúmina alcalinizada, y el segundo sorbente es diferente del primer sorbente y comprende microgránulos, gránulos o extruídos que comprenden una alúmina seleccionada entre una alúmina de transición o una alúmina hidratada, una zeolita
55 seleccionada entre zeolita Y o zeolita 13X, o un óxido de metal de transición seleccionado entre óxido de hierro,

óxido de manganeso, óxido de cobre y óxido de níquel.

Por "sorbente" los inventores incluyen por la presente adsorbente y absorbente.

5 El fluido de proceso puede ser una corriente de gas hidrógeno que comprende preferentemente $\geq 50\%$ en vol de hidrógeno, más preferentemente $\geq 80\%$ en vol de hidrógeno, lo más preferentemente $\geq 90\%$ en vol de hidrógeno. El fluido de proceso puede ser una corriente de gas de síntesis que comprende hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono. En algunos casos, el fluido de proceso puede ser una corriente de gas que comprende un hidrocarburo tal como un gas natural o un gas de descarga de refinería, que contiene, por ejemplo, uno o más hidrocarburos tales como metano, etano, propanos, o butanos y especialmente uno o más alquenos tales como etano, propeno y butenos. Los alquinos también pueden estar presentes. El contenido de hidrocarburo puede estar
10 en el intervalo de un 0,1-100 % en vol, pero es preferente en el intervalo de un 0,5-20 % en vol.

Como alternativa el fluido de proceso puede ser una corriente de hidrocarburo líquido. Las corrientes de este tipo incluyen gas natural líquido, líquidos de gas natural, condensados, LPG, keroseno, nafta craqueada y combustibles diesel.

15 Los compuestos halogenados por lo general son compuestos de bromuro y/o compuestos de cloro pero más comúnmente son compuestos de cloro. Por lo tanto por "compuestos de haluro orgánico" los inventores incluyen en particular haloalcanos tales como clorometanos, cloroetanos, cloropropanos y clorobutanos, así como otros cloroalcanos de cadena más larga.

20 La cantidad de compuestos halogenados puede variar dependiendo del fluido de proceso el presente proceso es particularmente eficaz cuando el contenido de haluro de hidrógeno del fluido de proceso alimentado al primer sorbente está en el intervalo de 0,1-20 ppm.

El primer sorbente comprende una alúmina alcalinizada, por ejemplo como se describe en el documento EP1053053, y comprende más preferentemente una composición de alúmina-cinc alcalinizada como se ha descrito en el documento WO 99/39819 (A1) mencionado anteriormente. por lo tanto, el primer sorbente comprende preferentemente unidades conformadas, formadas a partir de una mezcla íntima calcinada de:

- 25 a) un componente de alúmina seleccionado entre alúmina y/o alúmina hidratada,
- b) opcionalmente un componente de cinc, seleccionado entre un óxido, hidróxido, carbonato, bicarbonato y/o carbonato básico de cinc,
- c) un componente de metal básico, seleccionado entre al menos un compuesto de al menos un metal alcalino o alcalinotérreo, y
- 30 d) de un 5 % a un 20 % en peso de un aglutinante.

Preferentemente el primer sorbente comprende un componente de cinc con una proporción atómica de metal básico con respecto a cinc en el intervalo de 0,5x a 2,5x y una proporción atómica de metal básico con respecto al aluminio en el intervalo de 0,5x a 1,5x en la que x es la valencia del metal básico.

35 Preferentemente el primer sorbente tiene un contenido de metal básico de modo que, después de la ignición de una muestra de las unidades a 900 °C, la muestra tiene un contenido de óxido metálico básico de al menos un 10 %, en particular al menos un 15 %, y más en particular al menos un 20 %, en eso. Los compuestos metálicos básicos que se pueden usar incluyen compuestos de litio, sodio, potasio, berilio, magnesio, calcio, estroncio y bario. Los compuestos preferentes son compuestos de sodio o calcio, en particular sodio. Los compuestos de metales alcalinos o alcalinotérreos particularmente preferentes son carbonatos y/o bicarbonatos. Cuando se usa un compuesto de
40 metal alcalino "x" = 1.

El componente de cinc es preferentemente óxido de cinc, carbonato de cinc o, en particular, carbonato de cinc básico. Los componentes de metal básico y de cinc pueden estar presentes al menos parcialmente en forma de una sal mixta, tal como carbonato de sodio y cinc y/o carbonato de sodio y básico.

45 El aglutinante puede ser un cemento hidráulico adecuado, tal como un cemento de aluminato cálcico. Como alternativa, y preferentemente, el aglutinante comprende una arcilla, por ejemplo una arcilla acicular tal como arcilla atapulgita o sepiolita.

Preferentemente el primer sorbente se prepara a partir de una mezcla de alúmina hidratada, bicarbonato sódico, óxido de cinc o carbonato de cinc básico, y un aglutinante de arcilla en el que la proporción atómica de metal alcalino

con respecto a cinc es aproximadamente 0,8. Es especialmente preferente que la proporción atómica de metal alcalino con respecto a cinc esté en el intervalo de aproximadamente 0,8 a 2,2.

5 El primer sorbente se puede preparar mediante microgranulación, granulación o extrusión de una mezcla de alúmina o una alúmina hidratada tal como trihidrato de alúmina, componente de metal básico, opcionalmente el componente de cinc, y el aglutinante en las proporciones necesarias, y calcinando la mezcla resultante. Con el término "granulación" los inventores hacen referencia a la mezcla de los ingredientes en polvo, incluyendo el aglutinante, con una pequeña cantidad de agente humectante tal como agua, en una cantidad que es insuficiente para formar una suspensión, y formar la mezcla resultante en agregados, generalmente de configuración aproximadamente esférica. En la técnica se conocen bien las técnicas de granulación de este tipo. Como una alternativa a la granulación, la composición se puede formar en extruídos, por ejemplo usando un molino de gránulos, por ejemplo del tipo usado para la formación de microgránulos de alimentos para animales, en la que la mezcla con la que se van a formar los microgránulos se carga a un cilindro perforado que gira a través de cuyas perforaciones la mezcla se fuerza con una barra o rodillo dentro del cilindro. La mezcla instruida resultante se corta de la superficie del cilindro que gira con una navaja colocada para proporcionar microgránulos de la longitud deseada. Para preparar unidades conformadas de una resistencia adecuada es deseable usar los ingredientes en una forma finamente dividida. Por lo general los ingredientes tienen un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 1-20 μm , preferentemente en el intervalo de 50-10 μm . Es preferente usar trihidrato de alúmina, en lugar de alúmina, ya que la granulación o extrusión de las composiciones que contienen alúmina tiende a presentar dificultades en el procesamiento. Cuando se usa alúmina hidratada como el componente de alúmina, la calcinación da como resultado un aumento sustancial del área superficial de los absorbentes. Por estas razones la calcinación se realiza preferentemente en el intervalo de 200 - 450 $^{\circ}\text{C}$, en particular superior a 240 $^{\circ}\text{C}$, y lo más preferentemente superior a 300 $^{\circ}\text{C}$. Preferentemente la temperatura de calcinación es inferior a 500 $^{\circ}\text{C}$ para minimizar la reacción del compuesto de metal básico y la alúmina.

El primer sorbente tiene preferentemente un área superficial BET de al menos 10 m^2/g , en particular superior a 50 m^2/g , y lo más preferentemente superior a 90 m^2/g .

25 Los materiales de este tipo son sorbentes de haluro de hidrógeno muy eficaces, pero los sorbentes que contienen albúmina pueden contener sitios de alúmina ácida que, en algunas condiciones, son capaces de generar compuestos de haluro orgánico en fluidos de proceso que contienen haluro de nitrógeno e hidrocarburos tales como alquenos. Los inventores han encontrado que las composiciones de cinc-alúmina alcalinizadas son superiores a los sorbentes de alúmina alcalinizada porque producen niveles más bajos de haluro orgánico.

30 El segundo sorbente diferente al primer sorbente y comprende un o más de una alúmina de transición o una alúmina hidratada, una zeolita Y o zeolita 13X, o un óxido de metal de transición seleccionado entre óxido de hierro, óxido de manganeso, óxido de cobre y óxido de níquel.

35 El segundo sorbente se puede preparar mediante el microgranulación, granulación o extrusión para dar un polvo de sorbente. Los materiales de sorbente soportados se pueden preparar mediante la impregnación de un producto granulado o extruído con una solución adecuada de un compuesto de revestimiento, secando y calcinando el sorbente para convertir el compuesto de revestimiento en el óxido metálico correspondiente. El compuesto de revestimiento puede ser un compuesto de revestimiento de metal de transición. Los compuestos de revestimiento de metal de transición adecuados incluyen los acetatos y nitratos metálicos, por ejemplo nitrato de hierro. Las soluciones se pueden aplicar usando técnicas de impregnación conocidas. El nivel de óxido metálico revestido sobre el soporte extruído o granulado está preferentemente en el intervalo de un 5-45 % en peso.

En una realización particularmente preferente, segundo sorbente convierte al menos una parte del haluro orgánico presente en el fluido de proceso alimentado al mismo en haluro de hidrógeno. El haluro de hidrógeno se puede capturar sobre el segundo sorbente, y si se desea, se puede proporcionar un tercer sorbente corriente abajo para capturar cualquier haluro de hidrógeno atrapado sobre el segundo sorbente.

45 En una realización particularmente preferente, el segundo sorbente comprende una alúmina de transición mixta, en forma de unidad conformada granulada o extruída que comprende un 1-10 % por ciento de aglutinante. La alúmina de transición se puede obtener a partir de gibbsita, boehmita o bayerita. La alúmina de transición puede ser una gamma-alúmina, delta-alúmina, theta-alúmina, eta-alúmina o chi-alúmina, o una mezcla de estas fases. Estos materiales se pueden formar por calcinación de hidróxidos de aluminio y generalmente tienen un área superficial BET en el intervalo de 50 a 400 m^2/g . Cuando el precursor de catalizador se prepara usando una gamma alúmina, es posible convertir, mediante el procedimiento de calcinación y reducción, al menos una parte del mismo en delta de alúmina. Una alúmina adecuada a partir de la cual se puede preparar la unidad conformada puede tener un diámetro medio en volumen $D[v, 0,5]$ en el intervalo de 1 a 500 μm .

55 A diferencia del documento US2011/0040136 mencionado anteriormente, no es necesario que ni el primer o segundo sorbente contenga un catalizador de hidrogenación de metal del Grupo VIII, en particular, ni es necesario que contenga Pt o Pd y preferentemente los sorbentes están esencialmente libres de Pt o Pd.

El primer y segundo absorbentes tienen preferentemente un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 1-10 mm, y preferentemente 1-5 mm, con el fin de obtener el equilibrio óptimo del área superficial con respecto a la caída de presión.

5 Un sistema de purificación preferente comprende un primer sorbente que comprende una alúmina alcalinizada o sorbente de cinc y alúmina alcalinizado en forma de gránulos de acuerdo con el documento WO 99/39819 mencionado anteriormente y el segundo sorbente comprende un gránulo o extruído de alúmina de transición, un gránulo o extruído de zeolita o un extruído de alúmina de transición revestido, en el que el revestimiento se selecciona entre óxido de hierro, óxido de manganeso, óxido de cobre y óxido de níquel.

10 De acuerdo con una realización del proceso, un fluido de proceso que contiene haluro de hidrógeno y opcionalmente uno o más compuestos de haluro orgánico se pasa a través de un lecho fijo de un primer sorbente en forma de partículas colocado en un recipiente, produciendo un fluido de proceso empobrecido en haluro de hidrógeno que preferentemente no contiene aludo de hidrógeno esencialmente. Si el primer sorbente comprende sitios ácidos, el fluido de proceso empobrecido en haluro de hidrógeno puede contener compuestos de haluro orgánico generados por reacción de haluro de hidrógeno en la superficie del primer sorbente. El fluido del proceso empobrecido en haluro de hidrógeno recuperado del primer sorbente se pasa a continuación a través de un segundo lecho de sorbente, que puede estar en el mismo recipiente o en un recipiente diferente, que adsorbe los compuestos de haluro orgánico y/o convierte los compuestos de haluro orgánico en haluro de hidrógeno y los captura.

15 Si los compuestos de haluro orgánico son adsorbidos, entonces no se requiere tratamiento adicional. Sin embargo, si los compuestos de haluro orgánico se convierten en haluro de hidrógeno en el segundo sorbente, con el fin de reducir la liberación de compuestos de halógeno a niveles muy bajos, la corriente de proceso puede requerir un tratamiento adicional con un tercer sorbente. Por lo tanto, la segunda corriente de salida del segundo sorbente se puede pasar sobre un tercer lecho de sorbente para eliminar el haluro de hidrógeno para producir una corriente de proceso esencialmente libre de compuestos halogenados. El tercer lecho de sorbente puede estar en el mismo recipiente que el primero y/o el segundo lechos de sorbente o en un recipiente corriente abajo. El tercer sorbente puede ser un material sorbente de haluro de hidrógeno convencional que incluye, por ejemplo, sorbentes que comprenden carbono, alúmina, óxidos de metal alcalinizado tales como alúmina alcalinizada, sílice alcalinizada y aluminosilicato alcalinizado. Preferentemente, el tercer sorbente, cuando se usa, es el mismo que el primer sorbente.

20 El sistema de purificación se puede usar temperaturas en el intervalo de 0 °C a 300 °C, preferentemente 0-200 °C más preferentemente 10-100 °C y a presiones en el intervalo de 100 a 10000 kPa, preferentemente de 100 a 4000 kPa.

El sistema de purificación se usa preferentemente sobre fluidos de proceso secos, pero, en algunos casos, se puede usar para tratar corrientes de fluido de proceso que contienen pequeñas cantidades de agua, por ejemplo, corrientes de hidrocarburo con < 0,2 % de agua, preferentemente < 0,1 % de agua.

A continuación la invención se describirá adicionalmente por referencia a los siguientes ejemplos.

35 **Ejemplo 1: Preparación de sorbentes**

a) Sorbentes usados tal como se reciben

El sorbente (1) es PURASPEC™ 2250, un material sorbente de cloruro de hidrógeno que comprende cinc y alúmina alcalinizados como se describe en el documento WO 99/39819 A1. Está disponible en el mercado en Johnson Matthey Catalysts.

40 El sorbente (2) es una alúmina de fase de transición mixta en forma de esferas (2,00 – 4,75 mm).

El sorbente (3) es un producto de carbono activado, RX3 extra (extruídos de 2 x 6 mm), suministrado por Norit.

El sorbente (4) es un producto de zeolita Y, CBV500 (extruídos de 1,6 mm), suministrado por Zeolyst.

El sorbente (5) es un producto de tamiz molecular de zeolita, 13X (extruídos de 1,6 mm), suministrado por BDH.

b) Sorbentes preparados mediante tratamiento

45 Sorbente (6). El sorbente (2) se cargó en una cesta y se absorbió en una solución de sosa cáustica (60 g de NaOH/100 ml de agua) durante un periodo de 45 minutos. La cesta se drenó, y el material saturado se calcinó en aire durante dos horas a 350 °C. El material resultante comprendía aproximadamente un 10 % en peso de Na₂O sobre alúmina.

Sorbente (7). En una cesta se cargaron 123,8 g de Sorbente (2) y se absorbió en una solución acuosa de hidróxido potásico (2,1 g de KOH/199,4 g de agua) durante un periodo de 45 minutos. La cesta se drenó, y el material saturado se calcinó en aire durante dos horas a 350 °C.

- 5 El sorbente (8) se preparó mediante impregnación de sorbente (2) con una solución acuosa de nitrato de hierro. 60 ml de sorbente (2) se secaron a 110 °C durante 1 h. Este material se impregnó con una solución de 5,4 g de nonahidrato de nitrato de hierro (III) disueltos en 20 ml de agua desionizada. A continuación la muestra se secó a 150 °C durante 1 h.

Ejemplo 2: Formación de organocloruro sobre sorbentes

- 10 Una serie de ensayos se realizó para evaluar el nivel de organocloruro producido como un producto secundario de la eliminación de cloruro de hidrógeno en presencia de hidrocarburos insaturados. Los experimentos se realizaron usando un reactor de fase gaseosa de acero inoxidable y un volumen de sorbente de 500 cm³. Un lecho de 150 cm³ de virutas de alfa alúmina se colocó por debajo y por encima del lecho de material sorbente para cada realización del ensayo. La identidad del sorbente se varió en diferentes realizaciones del ensayo (tal como se proporciona en la Tabla 1) para evaluar el nivel relativo de organocloruro que se produjo para cada material. El reactor funcionaba una presión de 2000 kPa, temperatura de 35 °C y tiempo de contacto del gas con el catalizador de 47,9 segundos. El gas de alimentación consistía en hidrógeno, con la adición de 50 ppm de cloruro de hidrógeno y 200 ppm de isobuteno. La concentración de cloruro de hidrógeno en la entrada y en la salida del reactor se midió usando tubos de detección de gas cloruro de hidrógeno. Las concentraciones de organocloruro (cloruro de butilo terciario) en la salida del reactor se determinaron mediante cromatografía de gases. La concentración de cloruro de butilo terciario en la corriente de salida al final de la realización del ensayo para cada uno de los sorbentes se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1.

Sorbente	Tiempo en línea (días)	Cloruro de butilo terciario en la corriente de salida al final de la realización (ppm)	Cloruro de hidrógeno en la corriente de salida al final de la realización (ppm)
(1). cinc-alúmina alcalinizada	56	7	< 2
(6). Na ₂ O/alúmina	57	49	< 2

- 25 Estos resultados muestran que, aunque es eficaz para la eliminación de cloruro de hidrógeno, el sorbente que contiene alúmina alcalinizada liberaba cantidades significativas del compuesto de cloruro orgánico como un producto secundario de la eliminación de cloruro de hidrógeno. El sorbente de cinc-alúmina alcalinizada produjo una cantidad de organocloruro significativamente menor.

Ejemplo 3: Eliminación de organocloruro de una corriente de gas

Se realizó una serie de ensayos para observar la eficacia de diferentes sorbentes para la eliminación de organocloruro de una corriente de gas. En este caso se usó cloruro de butilo terciario como el organocloruro.

- 30 El trabajo se realizó en un reactor de vidrio usando un volumen de sorbente de 60 cm³. El gas de alimentación para el reactor fue de 100 ppm de cloruro de butilo terciario en un vehículo de hidrógeno. El gas de alimentación se pasó sobre el sorbente a un caudal de 45 l h⁻¹ a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C) y presión atmosférica. Las muestras se tomaron mediante jeringa a partir de la entrada de la salida del reactor, y los niveles de cloruro de butilo terciario se midieron mediante cromatografía de gases. Cada ensayo individual se terminó cuando el nivel de cloruro de butilo terciario en la salida superaba 5 ppm en volumen. El tiempo necesario para conseguir esta penetración de 5 ppm de cloruro de butilo terciario se proporciona para cada sorbente en la Tabla 2.

Tabla 2.

Sorbente	Tiempo para que 5 ppm de cloruro de butilo terciario penetre en el lecho de sorbente (minutos)
(2) alúmina	24485
(3) carbono	11530
(4) zeolita Y	32055

Sorbente	Tiempo para que 5 ppm de cloruro de butilo terciario penetre en el lecho de sorbente (minutos)
(5) zeolita 13X	58105

En comparación, el Sorbente (1) presentaba un tiempo de permeación de 8695 minutos. Por lo tanto, el sorbente de alúmina (2) y los sorbentes de Zeolita (4) y (5) son particularmente eficaces como sorbentes de organocloruro en estas condiciones.

5 **Ejemplo 4 Eliminación de organocloruro de una corriente líquida**

Se realizó una serie de ensayos para demostrar la eficacia de los sorbentes para la eliminación de compuestos clorados a niveles muy elevados de líquido. Un reactor de vidrio se cargó con un lecho de 60 cm³ del sorbente. La alimentación (500 ppmv de cloruro de un butilo terciario en n-heptano) se pasó a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C) a través del reactor a 4,8 cm³/min en una configuración de flujo corriente arriba. El ensayo se terminó cuando la concentración de cloruro de butilo terciario en la salida había alcanzado 5 ppmv, tal como se mide mediante cromatografía de gases. Los resultados se proporcionan en la Tabla 3.

Tabla 3.

Sorbente	Tiempo de penetración (minutos)
(5) zeolita 13X	2285
(8) óxido de hierro/alúmina	890

Los resultados demuestran que los sorbentes de alúmina o zeolita tratados son eficaces en la fase líquida.

15 **Ejemplo 5: Eliminación de cloruro de hidrógeno y producto secundario de organocloruro usando una combinación de materiales en diferentes lechos**

Se realizó una serie de ensayos para combinar los efectos demostrados en el Ejemplo 2 y en el Ejemplo 3, De modo que se colocó un intervalo de diferentes sorbentes corriente abajo de un sorbente de cloruro de hidrógeno para demostrar la eficacia del segundo lecho de sorbente para la eliminación del producto secundario de organocloruro. Los experimentos se realizaron usando el mismo sistema de reactor que se ha descrito en el Ejemplo 3. Se usó una corriente de alimentación de hidrógeno que contenía un 1 % en v de cloruro de hidrógeno y un 1 % en v de propeno. El recipiente se cargó con 60 cm³ de cada uno del primer y segundo sorbentes. El primer sorbente en cada caso la cinc-alúmina alcalinizada, sorbente (1), para la eliminación de cloruro de hidrógeno. Los segundos sorbentes se presentan a continuación en la Tabla 4. El gas de alimentación se alimentó al recipiente de modo que paso a través de del primer lecho de sorbente y a continuación al segundo lecho de sorbente. El gas de alimentación se pasó sobre los sorbentes a una tasa de 45 l hr⁻¹. El reactor funcionaba a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C) a presión atmosférica. Las muestras de gas se tomaron con una jeringa en el punto medio del reactor entre el primer y segundo sorbentes y a la salida del lecho inferior y se analizaron para organocloruro (mediante cromatografía de gases) y cloruro de hidrógeno (usando tubos de detección de pases). Los tiempos de penetración para el cloruro de hidrógeno y el organocloruro se registraron. El experimento se terminó cuando el cloruro de hidrógeno que salía del primer lecho superaba 10 ppmv, o el organocloruro que salía del segundo lecho superaba 0,5 ppmv, lo que se produjera en primer lugar. Los resultados se proporcionan en la Tabla 4.

Tabla 4

Segundo Sorbente	Tiempo para que el cloruro de hidrógeno en la salida del primer sorbente (sorbente A) supere 10 ppmv	Tiempo para que el cloruro de organocloruro que sale del segundo sorbente (sorbente A) supere 0,5 ppmv
(2) alúmina	-	165 mins
(3) carbono	990 mins	-
(7) K ₂ O/ alúmina	-	300 mins

ES 2 669 599 T3

Segundo Sorbente	Tiempo para que el cloruro de hidrógeno en la salida del primer sorbente (sorbente A) supere 10 ppmv	Tiempo para que el cloruro de organocloruro que sale del segundo sorbente (sorbente A) supere 0,5 ppmv
(5) zeolita 13X	1055 mins	-

En comparación, usando el sorbente (1) como el segundo sorbente también se proporcionaba un tiempo de penetración de organocloruro de 60 mins. La elección del material en el segundo lecho influye en la capacidad del sistema de purificación para evitar el paso de producto secundario de organocloruro.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para eliminar compuestos halogenados de un fluido de proceso, que comprende las etapas de (i) pasar un fluido de proceso que contiene haluro de hidrógeno sobre un primer sorbente para eliminar el haluro de hidrógeno y generar un fluido de proceso empobrecido en haluro de hidrógeno y a continuación, (ii) pasar el fluido de proceso empobrecido en haluro de hidrógeno sobre un segundo sorbente para eliminar compuestos de haluro orgánico del mismo, en el que el primer sorbente comprende una alúmina alcalinizada o una cinc-alúmina alcalinizada, y el segundo sorbente es diferente del primer sorbente y comprende una alúmina seleccionada entre una alúmina de transición o una alúmina hidratada, una zeolita seleccionada entre zeolita Y o zeolita 13X, o un óxido de metal de transición seleccionado entre óxido de hierro, óxido de manganeso, óxido de cobre y óxido de níquel.
- 10 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el fluido de proceso es una corriente de gas hidrógeno que comprende ≥ 50 % en vol de hidrógeno.
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2 en el que el fluido de proceso es una corriente de hidrocarburo líquido o una corriente de gas que comprende un hidrocarburo.
- 15 4. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que los compuestos halogenados son compuestos de bromo o compuestos de cloro, preferentemente compuestos de cloro.
5. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que el contenido de haluro de hidrógeno del fluido de proceso alimentado al primer sorbente está en el intervalo de 0,1-20 ppm.
6. Un método de acuerdo con la reivindicación 3 en el que el primer sorbente comprende sitios ácidos que forman uno o más compuestos de haluro orgánico.
- 20 7. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el que el fluido de proceso a partir del que se han eliminado los compuestos de haluro orgánico se pasa sobre un tercer sorbente para eliminar el haluro de hidrógeno residual o formado.
8. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 realizado a una temperatura en el intervalo de 0-300 °C, preferentemente de 0-200 °C, más preferentemente de 10-100 °C.
- 25 9. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 realizado a una presión en el intervalo de 100 a 10000 kPa, preferentemente de 1 a 4000 kPa.
- 30 10. Un sistema de purificación adecuado para eliminar compuestos halogenados de fluidos de proceso que comprende un primer sorbente y corriente abajo de dicho primer sorbente un segundo sorbente en el que el primer sorbente elimina el haluro de hidrógeno de dicho fluido de proceso para generar un fluido de proceso empobrecido en haluro de hidrógeno y el segundo sorbente elimina los compuestos de haluro orgánico del fluido de proceso empobrecido en haluro de hidrógeno, en el que el primer sorbente comprende microgránulos, gránulos o extruídos que comprenden una alúmina alcalinizada o una cinc-alúmina alcalinizada, y el segundo sorbente es diferente del primer sorbente y comprende microgránulos, gránulos o extruídos que comprenden una alúmina seleccionada entre una alúmina de transición o una alúmina hidratada, una zeolita seleccionada entre zeolita Y o zeolita 13X, o un óxido de metal de transición seleccionado entre óxido de hierro, óxido de manganeso, óxido de cobre y óxido de níquel.
- 35 11. Un sistema de purificación de acuerdo con la reivindicación 10 que comprende adicionalmente un tercer sorbente corriente abajo del segundo sorbente, en el que el tercer sorbente elimina el haluro de hidrógeno del fluido de proceso.