

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 680 194**

21 Número de solicitud: 201730053

51 Int. Cl.:

**B01J 23/745** (2006.01)

**C07C 5/09** (2006.01)

**B01J 37/00** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**18.01.2017**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**04.09.2018**

56 Se remite a la solicitud internacional:

**PCT/ES2018/070021**

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)  
C/ Serrano, nº 117  
28006 Madrid ES y  
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA  
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**CORMA CANÓS, Avelino;  
LEYVA PÉREZ, Antonio;  
TEJEDA SERRANO, María y  
CABRERO ANTONINO, José Ramón**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **HIDROGENACIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE ACETILENO EN PRESENCIA DE EXCESO DE ETILENO**

57 Resumen:

Hidrogenación catalítica selectiva de acetileno en presencia de exceso de etileno.

La presente invención describe un procedimiento para la purificación de corrientes de etileno de interés industrial que puede comprender, al menos, las siguientes etapas:

- Una primera etapa en la que la corriente de etileno con acetileno y el hidrógeno se ponen en contacto con el catalizador que contiene nanopartículas de óxido de hierro.
- Una segunda etapa de calentamiento de la mezcla obtenida.
- Una tercera etapa de recuperación del producto.

ES 2 680 194 A1

**HIDROGENACIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE ACETILENO EN PRESENCIA DE  
EXCESO DE ETILENO**

**DESCRIPCIÓN**

5

**Campo de la invención**

La presente invención describe un procedimiento para la purificación de corrientes de etileno de interés industrial mediante la hidrogenación de acetileno con hidrógeno en presencia de un catalizador sólido que contiene óxido de hierro.

10

**Antecedentes**

El etileno es el precursor del polietileno (PE), el primer plástico en términos de volumen de producción (>80 millones de toneladas por año) seguido por el polipropileno y el cloruro de polivinilo, y cuya demanda mundial sigue aumentando (Allsopp, M. W.; Vianello, G. En la enciclopedia de Ullmann de la Química Industrial; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000).

15

El etileno se produce de manera industrial por el método de "stream cracking", que consiste en la rotura térmica de hidrocarburos pesados en otros más ligeros. En este proceso se forman, además del etileno, otros hidrocarburos ligeros como etano, propileno y acetileno (Kniel, L.; Winter, O.; Stork, K. Ethylene, keystone to the petrochemical industry. New York: M. Dekker 1980).

20

Para su uso en polimerización, las corrientes de etileno crudo tienen que pasar por una serie de tratamientos previos para eliminar algunos subproductos que perjudican la polimerización radicalaria. Concretamente, uno de los desafíos más importantes en este campo es la eliminación del acetileno, ya que este compuesto frena la propagación de los radicales libres de la polimerización, con lo que se obtienen polietilenos de baja calidad (Hiroshi, M.; Fumio, H.; Miyuki H.; Tsutomu, K., Polymer Chemistry, 6, 1968, 2881–2888). La primera técnica que se desarrolló industrialmente para la eliminación de acetileno en corrientes de etileno, consistente en la extracción

25

30

selectiva de acetileno con disolventes tales como la acetona, ha dejado paso a los procesos de hidrogenación catalítica mucho más efectivos. Para ello, se usan reactores de lecho fijo que hacen uso de diferentes formulaciones dependiendo de las características del reactor utilizado (Tiedtke, D.B.; Cheung, T.T.P.; Leger, J.; Zisman, S.A.; Bergmeister, J.J.; Deizer, G.A., *Chemicals Influencing the Activity of Palladium-Based Catalysts for the Selective Hydrogenation of Acetylene to Ethylene in Acetylene Converters*, New York, NY: American Institute of Chemical Engineers, 2001, 586-607). Los primeros procesos de hidrogenación catalítica usaban crudos de etileno sin prácticamente tratamientos previos, que eran hidrogenados en reactores con catalizadores de níquel soportado. Estos catalizadores son activos incluso en presencia de altas cantidades de sulfuros pero por su toxicidad y poca selectividad se fueron sustituyendo por catalizadores de base paladio. Sin embargo, el paladio se envenena fácilmente con los componentes del crudo, por lo que se tuvo que modificar obligatoriamente la naturaleza química de la corriente de etileno. Para ello, las corrientes se enriquecían previamente en C<sub>2</sub> y se usaron los llamados reactores de hidrogenación catalítica “back-end” y “front-end”. La diferencia entre ellos es que en el “back-end” la mezcla enriquecida se hidrogena primero con una cantidad estequiométrica de hidrógeno y después pasa por el reactor de desmetanización, mientras que en el “front-end” la corriente se desmetaniza antes de entrar al hidrogenador, con lo que la alimentación contiene más cantidad de hidrógeno (Adams, D.; Blankenship, S.; Geyer, I.; Takenaka, T., *Front End & Back End Acetylene Converter Catalysts*, 3rd Asian Ethylene Symposium on Catalyst and Processes, 2000).

En ambos casos se usan catalizadores de paladio que, aunque menos tóxicos y más selectivos que los de níquel, son caros y se envenenan parcialmente con el tiempo. Por lo tanto, un método general de hidrogenación selectiva de acetileno en exceso de etileno con catalizadores más baratos y robustos es de claro interés. (Ingmar Bauer, Hans-Joachim Knölker, *Chem. Rev.*, 2015, 115 (9), 3170–3387).

La presente invención aborda este problema sin resolver, es decir, la obtención de un método catalizado por metales baratos, no tóxicos y robustos, para hidrogenar selectivamente el acetileno en exceso de etileno. En esta patente se hace uso de un

catalizador sólido que contiene óxido de hierro. La nueva tecnología imita el mecanismo de activación y transferencia de hidrógeno que usa la naturaleza, que es completamente diferente al mecanismo del níquel y del paladio. La naturaleza, mediante un tipo de enzimas llamadas hidrogenasas, realiza la escisión heterolítica del H<sub>2</sub> en centros Fe<sup>2+</sup> combinados con centros aceptor/donor de H<sup>+</sup> (Wolfgang Lubitz, Hideaki Ogata, Olaf Rüdiger, Edward Reijerse, Chem. Rev. 2014, 114, 4081–4148). Así, el uso de un catalizador de hidrogenación biomimético basado en óxidos de Fe<sup>2,3+</sup> soportados, insertados o no sobre un sólido simple capaz de ejercer la función auxiliar de aceptor/donor de H<sup>+</sup>, en combinación con la alta afinidad de este catalizador por el acetileno respecto al etileno, consigue un método práctico, barato y no tóxico de hidrogenación selectiva de acetileno para la purificación de corrientes de etileno (Rajenahally V. Jagadeesh, Annette-Enrica Surkus, Henrik Junge, Marga-Martina Pohl, Jörg Radnik, Jabor Rabeah, Heming Huan, Volker Schünemann, Angelika Brückner, Matthias Beller, Science VOL 342, 2013).

15

#### Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación de corrientes de etileno de interés industrial que comprende, al menos, las siguientes etapas:

20

- Una primera etapa en la que una corriente de etileno que comprende, al menos, acetileno e hidrógeno, se pone en contacto con un catalizador que contiene óxido de hierro.
- Una segunda etapa de calentamiento de la mezcla obtenida.
- 25 - Una tercera etapa de recuperación del producto.

En la primera etapa del procedimiento, se hidrogena acetileno selectivamente frente a etileno de manera preferente.

30

Según una realización particular de la presente invención, la cantidad de acetileno que puede contener la corriente de etileno está en cantidades entre 20 ppm y acetileno puro, preferentemente 100-10000 ppm.

Según una realización particular de la presente invención, la cantidad de hidrógeno que se puede utilizar es de 1 a 10 equivalentes, preferentemente en 1-3 equivalentes con respecto al etileno.

- 5 Según otra realización particular, la proporción de acetileno a catalizador está entre 10000 y 10.

Como ya hemos comentado anteriormente el procedimiento de la presente invención requiere de un catalizador de óxido de hierro, preferentemente de óxido de hierro nanoparticulado. Además, el óxido de hierro puede estar soportado o íntimamente mezclado (insertado) con sólidos compatibles, definiendo sólido compatible como aquél que soporta y activa el óxido de hierro de Fe para la reacción, entre los que podemos mencionar, a modo de ejemplo, óxidos inorgánicos seleccionados entre titania, zirconia, ceria, óxido de zinc y combinaciones de los mismos, preferentemente  
10 titania. El óxido de hierro puede encontrarse bien sobre la superficie o bien en la red del sólido compatible. La cantidad de hierro soportada según el procedimiento descrito en la presente invención puede ir desde 0.01 hasta 100% mol de hierro respecto al acetileno. Para nanopartículas de óxido de hierro en titania, las cantidades son de entre 1 a 5 mol%.

20 Según una realización particular, en el caso del óxido de hierro soportado, el catalizador se puede preparar con borohidruro sódico como agente reductor, en uno o dos pasos, o se puede preparar utilizando hidrógeno gas como agente reductor.

Como ya hemos comentado, según una realización particular, el catalizador puede  
25 estar compuesto por óxido de hierro que se encuentran situadas en la red de óxidos compatibles, seleccionados entre titania, zirconia, ceria, óxido de zinc y combinaciones de los mismos, preferentemente zirconia. De manera preferente, el catalizador con óxido de hierro en red se puede preparar por co-precipitación y calcinación.

30 Según una realización particular de la presente invención, la temperatura de reacción puede estar entre 50 a 180 °C, preferentemente entre 100 a 160 °C.

Según una realización particular de la presente invención, la reacción se puede llevar a cabo bajo presiones entre 1 y 20 bares.

5 Según otra realización particular de la presente invención, la reacción se puede llevar a cabo en un reactor continuo de lecho fijo, pasando acetileno, etileno e hidrógeno, a través de un lecho catalítico con el catalizador que contiene óxido de hierro, y a temperaturas entre 50 y 180 °C y con un tiempo de contacto entre 0.1 y 4 h. El proceso puede llevarse a cabo a presiones de entre 1 y 20 bares.

10 La presente invención también se refiere al producto obtenido según el procedimiento descrito anteriormente.

Así, el producto es etileno con una pureza superior al 99.99%, que se considera suficiente para polimerización industrial.

15 Además, la presente invención también se refiere al uso del producto obtenido según el procedimiento de la presente invención. De manera preferente, el etileno obtenido sirve como monómero en la preparación de polietileno (PE por sus siglas en inglés).

20 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención.

25  
EJEMPLOS

A continuación se detallan ejemplos no limitantes de la presente invención:

30 Ejemplo 1: Preparación de nanopartículas de hierro soportadas sobre óxidos compatibles, con NaBH<sub>4</sub> como agente reductor, en dos pasos.

Paso 1: en un matraz de fondo redondo de 50 ml, se disuelven 232 mg de  $\text{FeCl}_2$  en 15 ml de agua destilada, se añaden 50 mg de ácido cítrico, y se añaden lentamente 120 mg de  $\text{NaBH}_4$  en polvo bajo continua agitación magnética. Durante la adición se observa la generación de gas y la formación de un sólido negro. Cuando la generación de gases cesa, se decanta el disolvente y el sólido se lava varias veces con agua destilada y se seca a vacío.

Paso 2: en un matraz de fondo redondo de 500 ml que contiene una dispersión de 0.5 g de sólido compatible en 12.5 ml de agua destilada se añaden 50 mg del sólido negro previamente obtenido bajo agitación continua magnética. Tras 18 horas, el sólido se separa por filtración, se lava varias veces con agua destilada y se seca a vacío, al menos 2 horas.

Ejemplo 2: Preparación de nanopartículas de hierro soportadas sobre óxidos compatibles, con  $\text{NaBH}_4$  como agente reductor, en un único paso.

En un matraz de fondo redondo de 100 ml se mezclan 2 gramos de sólido compatible y 25 ml de una disolución en agua destilada que contiene 387 mg de  $\text{FeCl}_2$  y 87 mg de ácido cítrico. 200 mg de  $\text{NaBH}_4$  se añaden en polvo bajo continua agitación magnética. Durante la adición se observa la generación de gas y el ennegrecimiento progresivo del sólido. Tras 18 horas, el sólido se separa por filtración, se lava varias veces con agua destilada y se seca a vacío, al menos 2 horas. La siguiente tabla resume las cantidades relativas a otras sales de hierro y porcentajes sobre el catalizador:

Precursor hierro	Fe (% en peso)	Masa a añadir (mg)	$\text{NaBH}_4$ (mg)
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.5	50.04	12.00
	1.5	150.12	36.00
$\text{FeCl}_2$	0.5	23.16	12.00
	1.5	69.49	36.00
	5	231.60	120.00
	7	463.20	240.00
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	0.5	65.19	22.35

Ejemplo 3: Preparación de nanopartículas de hierro soportadas sobre óxidos compatibles, con H<sub>2</sub> como agente reductor.

- 5 En un matraz de fondo redondo de 100 ml se mezclan 2 gramos de sólido compatible y 25 ml de una disolución en agua destilada que contiene el correspondiente precursor de hierro (ver tabla abajo para especies y cantidades). La mezcla se agita 12 horas a temperatura ambiente. El disolvente se elimina a vacío y el sólido se seca a 80 °C y luego se trata bajo corriente de N<sub>2</sub> a 550 °C durante 3.5 h, bajo corriente de aire a 450
- 10 °C durante 5 h y finalmente bajo corriente de N<sub>2</sub> a la misma temperatura. La reducción se produce entonces bajo corriente de hidrógeno (100 ml/min) a 400 °C durante 3 h. La siguiente tabla resume las cantidades relativas a otras sales de hierro y porcentajes sobre el catalizador:

Precursor hierro	Fe (% en peso)	Masa a añadir (mg)
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.5	50.04
	1.5	150.12
FeCl <sub>2</sub>	0.5	23.16
	1.5	69.48
Fe(acac) <sub>3</sub>	0.5	65.19

15

Ejemplo 4: Preparación de óxido de hierro en red de óxidos compatibles.

- En un vaso de precipitados de plástico de 100 ml se añaden a la vez los correspondientes precursores de hierro y titania o zirconia, bajo agitación de paletas continua y a temperatura ambiente. El sólido precipitado se separa por filtración, se
- 20 lava varias veces con agua destilada y se seca a 80 °C en estufa, y finalmente se calcina a 450 °C.

Ejemplo 5: Procedimiento de reacción en un reactor de lecho fijo.

25

Una mezcla de hidrógeno, acetileno y etileno en fase gas (proporción 0.4:0.1:10) fue alimentada a un reactor con un lecho fijo tubular de catalizador sólido que contiene un 1% en peso de óxido de hierro en titania o zirconia (50 mg) a 160 °C, con un tiempo de contacto de 0.5-2 h. La reacción se sigue con un equipo GC con detector FID, 5 conectado en línea. Para 50 mg de catalizador, la conversión de acetileno es completa hasta las 140 h de reacción, sin ninguna desactivación del catalizador. El etileno es el producto principal junto con <0.01% de etano.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de purificación de corrientes de etileno caracterizado porque comprende, al menos, las siguientes etapas:

5

- Una primera etapa en la que una corriente de etileno que comprende, al menos, acetileno e hidrógeno, se pone en contacto con un catalizador que contiene óxido de hierro.

- Una segunda etapa de calentamiento de la mezcla obtenida.

10 - Una tercera etapa de recuperación del producto.

2. Procedimiento de purificación de corrientes de etileno según la reivindicación 1, caracterizado porque en la primera etapa se hidrogena acetileno selectivamente frente a etileno.

15

3. Procedimiento de purificación de corrientes de etileno según cualquiera las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la cantidad de acetileno que contiene la corriente de etileno está en cantidades entre 20 ppm y acetileno puro.

20 4. Procedimiento de purificación de corrientes de etileno según la reivindicación a 3, caracterizado porque la cantidad de acetileno que contiene la corriente de etileno está en cantidades entre 100-10000 ppm.

25 5. Procedimiento de purificación de corrientes de etileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de hidrógeno es de 1 a 10 equivalentes respecto al etileno.

30 6. Procedimiento de purificación de corrientes de etileno según la reivindicación 5, caracterizado porque la cantidad de hidrógeno es de 1 a 3 equivalentes respecto al etileno.

7. Procedimiento de purificación de corrientes de etileno según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción de acetileno a catalizador está entre 10000 y 10.
- 5 8. Procedimiento de purificación de corrientes de etileno según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se usa un catalizador de óxido de hierro.
9. Procedimiento de purificación de corrientes de etileno según la reivindicación 8, caracterizado porque se usa un catalizador de óxido de hierro nanoparticulado
- 10 soportado en sólidos compatibles.
10. Procedimiento de purificación de corrientes de etileno según la reivindicación 9, caracterizado porque el sólido es un óxidos inorgánicos seleccionado entre titania, zirconia, ceria, óxido de zinc y combinaciones de los mismos.
- 15 11. Procedimiento de purificación de corrientes de etileno según la reivindicación 8 a 11, caracterizado porque el catalizador está compuesto de nanopartículas de óxido de hierro soportadas en titania.
- 20 12. Procedimiento de purificación de corrientes de etileno según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque la cantidad de hierro soportada va desde 0.01 hasta 100% mol de hierro respecto al acetileno.
- 25 13. Procedimiento de purificación de corrientes de etileno según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado porque el catalizador se prepara con borohidruro sódico como agente reductor, en uno o dos pasos.
- 30 14. Procedimiento de purificación de corrientes de etileno según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado porque el catalizador se prepara con hidrógeno gas como agente reductor.

15. Procedimiento de purificación de corrientes de etileno según la reivindicación 8, caracterizado porque el catalizador está compuesto por partículas de óxido de hierro en red de óxidos compatibles.
- 5 16. Procedimiento de purificación de corrientes de etileno según la reivindicación 15, caracterizado porque el catalizador con óxido de hierro está insertado en zirconia.
17. Procedimiento de purificación de corrientes de etileno según las reivindicaciones 15 y 16, caracterizado porque el catalizador con óxido de hierro en red se prepara por  
10 co-precipitación y calcinación.
18. Procedimiento de purificación de corrientes de etileno según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura de reacción se fija entre 50 a 180 °C.
- 15 19. Procedimiento de purificación de corrientes de etileno según la reivindicación 18, caracterizado porque la temperatura de reacción está entre 100 y 160°C.
20. Procedimiento de purificación de corrientes de etileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se realiza bajo presiones  
20 de entre 1 y 20 bares.
21. Procedimiento de purificación de corrientes de etileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en un reactor continuo de lecho fijo.  
25
22. Procedimiento de purificación de corrientes de etileno según la reivindicación 21, caracterizado porque la corriente pasa a través de un lecho catalítico con el catalizador que contiene óxido de hierro, con un tiempo de contacto entre 0.1 y 4 h.
- 30 23. Producto obtenido según el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1 a 22, caracterizado porque es etileno con una pureza superior al 99.99%

24. Uso del producto según la reivindicación 23 obtenido por el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1 a 22 como monómero para la preparación de polietileno.