

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 896**

51 Int. Cl.:

B01J 20/06 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

B01J 20/34 (2006.01)

B01D 53/02 (2006.01)

B01J 23/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.02.2007 PCT/EP2007/051140**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.08.2007 WO07093526**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.02.2007 E 07704398 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 1986772**

54 Título: **Masa de adsorción y procedimiento para la eliminación de CO a partir de corrientes de material**

30 Prioridad:

14.02.2006 EP 06101654

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

17.09.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHLITTER, STEPHAN;
HATSCHER, STEPHAN;
HESSE, MICHAEL y
URTEL, HEIKO**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 681 896 T3

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

DESCRIPCIÓN

Masa de adsorción y procedimiento para la eliminación de CO a partir de corrientes de material

La presente invención se refiere a una masa de adsorción y a un procedimiento para la eliminación de CO a partir de corrientes de material. En particular, la invención se refiere a una masa de adsorción y a un procedimiento para la eliminación de monóxido de carbono a partir de corrientes de hidrocarburos.

En distintos campos de la técnica es importante tener a disposición corrientes de material especialmente puras. "Puro" significa en este contexto que la corriente de material está libre de constituyentes que actúan de manera perturbante en el uso de acuerdo con lo estipulado de la corriente de material. Un ejemplo es el aire respirable, que tiene que estar libre de compuestos tóxicos. Asimismo, se necesitan por ejemplo en la producción de componentes electrónicos corrientes de material puras para evitar la introducción de contaminaciones que perjudican las propiedades electrónicas de los componentes producidos, entre otros se necesita a este respecto a menudo nitrógeno especialmente puro o argón especialmente puro como gas de protección. Otro ejemplo son reacciones químicas catalíticas. Los catalizadores son a menudo muy sensibles a envenenamientos. Dado que se busca maximizar por razones de rentabilidad habitualmente la corriente de material de uso que va a usarse por volumen o masa del catalizador, incluso cantidades extremadamente pequeñas de impurezas en la corriente de material de uso pueden acumularse en el catalizador y envenenarlo. Típicamente se necesitan para reacciones de polimerización de olefinas en catalizadores modernos, por ejemplo catalizadores de metaloceno, corrientes de olefina que no contienen más de algunos ppb (*parts per billion*, es decir, 10^{-9} partes de impurezas por parte del material deseado) (olefinas de "grado polimérico"). Las olefinas que proceden de fuentes típicas de olefinas (craqueadores a vapor, craqueadores catalíticos fluidos, deshidrogenaciones, procedimientos de MTO ("metanol a olefinas") generalmente contienen proporciones mucho más altas (intervalo de ppm o incluso por cada mil) de impurezas tales como monóxido de carbono u oxígeno ("grado químico"); estas proporciones tienen que reducirse correspondientemente antes del uso para la polimerización.

Típicamente, las corrientes de material que van a purificarse son aire nitrógeno o argón o hidrocarburos tales como etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 1,3-butadieno o estireno. Son impurezas típicas, que tienen que eliminarse por lo general, oxígeno y monóxido de carbono, y a menudo también agua, dióxido de carbono, hidrógeno, o también compuestos de azufre, de arsénico o de antimonio. Se conocen procedimientos para la eliminación de tales impurezas a partir de corrientes de material.

Lo más conocido es la eliminación de monóxido de carbono a partir de corrientes de gas que contienen oxígeno, por ejemplo a partir de aire respirable. Esto ocurre generalmente mediante conversión catalítica de monóxido de carbono con oxígeno, por regla general en catalizadores que contienen cobre. El catalizador empleado generalmente de esta reacción es hopcalito, un óxido de mezcla de cobre-manganeso desarrollado originalmente para la eliminación de CO a partir de aire respirable en máscaras para respirar, altamente activo para la conversión de monóxido de carbono con oxígeno, en el que se convierte el monóxido de carbono altamente tóxico con oxígeno hasta dar dióxido de carbono.

Se conocen, no obstante, también otros usos de hopcalito y procedimientos para la purificación de otras corrientes de material como aire respirable. Así, el documento WO 98/041 597 A1 desvela un procedimiento para la eliminación de alquinos, hidrocarburos mono- o poliinsaturados, compuestos de azufre, de antimonio o de arsénico, oxígeno, hidrógeno y monóxido de carbono a partir de corrientes de material mediante una secuencia de dos o tres etapas de procedimiento catalíticas y adsorbtivas determinadas. El documento EP 662 595 A1 enseña un procedimiento para la eliminación de hidrógeno, monóxido de carbono y oxígeno a partir de nitrógeno líquido frío poniéndolo en contacto con determinadas zeolitas u otros óxidos de metal, en particular hopcalita. El documento EP 750 933 A1 desvela un procedimiento similar para la eliminación de oxígeno y monóxido de carbono a partir de nitrógeno frío o gases nobles fríos mediante la puesta en contacto con óxidos de metal, en particular hopcalita. No obstante, a bajas temperaturas por debajo de -40°C no tiene lugar ninguna o solo una escasa reacción catalítica, el oxígeno y monóxido de carbono se adsorben en el hopcalito y reaccionan solo a una temperatura más elevada, a menos que se eliminen en una fase de desorción en frío. El documento EP 820 960 A1 desvela un procedimiento para la eliminación de oxígeno y monóxido de carbono a partir de nitrógeno o gases nobles mediante la puesta en contacto con óxidos de metal tal como hopcalita, en particular a temperaturas de 5 a 50°C .

T.-J. Huang y D.-H. Tsai, *Catalysis Letters* 87 (2003) 173-178 informan sobre investigaciones acerca de la influencia del grado de oxidación del cobre en la oxidación de monóxido de carbono. El Cu_2O es en total más activo que el CuO , lo que se atribuye a la mayor movilidad de oxígeno en Cu_2O , comparado con Cu o CuO .

El documento WO 02/094 435 A1 enseña un procedimiento para la eliminación oxidativa de CO a partir de etileno a temperaturas en el intervalo de 70 a 110°C en catalizadores que contienen cobre y zinc.

El documento WO 02/026 619 A2 desvela un procedimiento para la eliminación de monóxido de carbono mediante reacción de desplazamiento de gas de agua y el documento WO 03/051 493 A2 un procedimiento para la oxidación selectiva de monóxido de carbono, en cada caso en corrientes de gas, que contienen monóxido de carbono, oxígeno e hidrógeno, en particular en células de combustible, y en cada caso en catalizadores que contienen cobre, un metal

del grupo del platino y un óxido de metal que puede reducirse sobre un soporte oxídico de aluminio activado, dióxido de circonio, dióxido de titanio, dióxido de silicio, zeolítico o sus combinaciones. El óxido de metal que puede reducirse se selecciona del grupo de los óxidos de Cr, V, Mo, Ce, Pr, Nd, Ti, Ni, Mn, Co y sus combinaciones. El documento US 6 238 640 B1 describe un procedimiento para la eliminación de monóxido de carbono a partir de corrientes de gas que contienen hidrógeno mediante la conversión con vapor y oxígeno hasta dar dióxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador, que contiene óxido de cobre y aluminio así como al menos un óxido de metal del grupo formado por óxido de zinc, óxido de cromo y óxido de magnesio.

En estos procedimientos para la eliminación de monóxido de carbono en presencia de oxígeno mediante su conversión se origina dióxido de carbono. Este puede ser inerte en posteriores procedimientos o representar incluso una impureza perturbante. En el último caso se elimina, también se conocen para ello distintos procedimientos. Por ejemplo, el documento CA 2 045 060 A1 enseña un procedimiento para la eliminación de monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, oxígeno y vapor de agua a partir de corrientes de gas inerte a una temperatura en el intervalo de -30 °C a + 40 °C, en particular de -30 °C y 0 °C, convirtiéndose monóxido de carbono en óxidos de metal de transición tales como hopcalito u óxido de cobre-cobalto hasta dar dióxido de carbono y eliminándose por último mediante adsorción en cobre sobre un soporte de óxido de aluminio o níquel sobre un soporte de óxido de aluminio o dióxido de silicio.

No obstante, en algunas aplicaciones el monóxido de carbono tiene que eliminarse de otra manera mediante conversión con oxígeno o agua, por ejemplo cuando está contenido monóxido de carbono, pero ningún oxígeno, ni agua o únicamente un socavón estequiométrico del mismo en la corriente de material que va a purificarse. En algunos casos de aplicación tiene que eliminarse oxígeno antes del monóxido de carbono, en particular cuando además de la formación de dióxido de carbono también pueden formarse otros productos secundarios perturbantes. Por ejemplo, durante la eliminación de oxígeno y monóxido de carbono en catalizadores que contienen cobre pueden formarse a partir de hidrocarburos líquidos tales como propileno, buteno, butadieno o estireno también productos de oxidación del hidrocarburo (los denominados "oxigenados"), que representan impurezas de por sí perturbadoras. En dichos casos tiene que eliminarse el oxígeno antes de la eliminación del monóxido de carbono, y el monóxido de carbono no puede eliminarse mediante oxidación.

En dichos casos se elimina monóxido de carbono por tanto habitualmente mediante destilación, con ello no es posible, no obstante, ninguna eliminación de CO excepto contenidos residuales en el intervalo de ppb. No obstante, se conocen también procedimientos adsorptivos y adsorbentes para la purificación de corrientes de material. El documento de divulgación alemán DE 1 929 977 enseña catalizadores que contienen de 20 a 60 partes de CuO sobre 100 partes de ZnO y su uso para la eliminación de CO a partir de corrientes de etileno y propileno a una temperatura en el intervalo de 50 a 200 °C. El documento US 3 676 516 enseña un catalizador de Cu soportado, cuyo cobre está presente en del 20 al 95 % como Cu²⁺, y su uso para la eliminación de CO a partir de corrientes de etileno o propileno a una temperatura por debajo de aproximadamente de 200 °C, en los ejemplos concretamente a aproximadamente 93 °C. El documento US 4 917 711 desvela un adsorbente, que contiene un compuesto de cobre sobre un soporte de gran superficie, no obstante también adsorbe olefinas y es adecuado, por tanto, solo para la purificación de nitrógeno, gases nobles e hidrocarburos saturados. El documento WO 01/007 383 A1 enseña un procedimiento para la purificación de corrientes de olefina mediante transferencia a través de adsorbentes porosos tales como negro de carbono u óxido de aluminio y/o de silicio. El documento JP 02 144 125 A2 (resumen CAS 113:177 506) enseña un procedimiento para la eliminación de monóxido de carbono y carbonileno de metal a partir de gases de escape que se originan durante la elaboración de semiconductores mediante absorción en masas de adsorción que contienen óxido de manganeso y óxido de cobre. El documento JP 05 337 363 A2 (CAS Abstract 120:274 461) desvela adsorbentes para la eliminación de monóxido de carbono, que contienen paladio y otros óxidos sobre un soporte, seleccionándose los óxidos de los elementos de los grupos 11, 2 y 12 (sin Be, Cd, Hg y Ra), 13 (sin Al, Tl y los actínidos), 14 (sin C, Si, Pb y Hf), 5 y 15 (sin N, P, As y el "orden de Pa"), 6 y 16 (sin O, S, Se y U), 7 y 8 de la tabla periódica de los elementos.

El documento WO 95/021 146 A1 enseña un procedimiento para la eliminación de monóxido de carbono y, en caso de estar presente, también arsina a partir de corrientes de hidrocarburo líquidas mediante la puesta en contacto con un sorbente que contiene en función de la forma de realización cobre disperso en los pasos de oxidación 0, +1 o +2, y en determinados casos también dióxido de manganeso.

El documento EP 537 628 A1 desvela un procedimiento para la eliminación de monóxido de carbono a partir de alfa-olefinas e hidrocarburos saturados mediante la puesta en contacto con un sistema de catalizador a base de al menos un óxido de un metal seleccionado de Cu, Fe, Ni, Co, Pt y Pd y al menos un óxido de un metal seleccionado de los grupos 5, 6 o 7 de la tabla periódica de los elementos de 0 a 150 °C. El documento US 4713 090 describe un adsorbente para obtener monóxido de carbono de alta pureza mediante adsorción por oscilación de presión o temperatura. El adsorbente comprende un soporte compuesto con un núcleo de óxido de silicio o de aluminio y una capa exterior de un carbón activo, sobre el que está soportado un compuesto de cobre.

El documento WO 2004/022 223 A2 enseña una masa de adsorción que contiene cobre, zinc, circonio y de manera optativa aluminio y su uso para la eliminación de CO a partir de corrientes de material en un estado completamente reducido.

Los catalizadores que contienen cobre también se conocen para fines de aplicación distintas a la eliminación de CO

de gases inertes o hidrocarburos. El documento US 4 593 148 y el documento US 4 871 710 desvelan para la desulfuración y desarsenización catalizadores de Cu/Zn. El documento WO 95/023 644 A1 enseña un catalizador de cobre para la hidrogenación de óxidos de carbono, por ejemplo hasta dar metanol, o para la denominada reacción de desplazamiento de monóxido de carbono con agua hasta dar dióxido de carbono e hidrógeno, que contiene además de cobre disperso también estabilizadores tales como dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de cromo, óxido de magnesio y/o óxido de zinc y de manera optativa también un soporte tal como óxido de aluminio, dióxido de circonio, óxido de magnesio y/o dióxido de silicio, y su activación y pasivación. El documento DE 198 48 595 A1 desvela un catalizador para la descomposición de óxido nitroso de fórmula general $M_xAl_2O_4$, en la que M es Cu o una mezcla de Cu y Zn y/o Mg y que puede contener otras dotaciones, en particular Zr y/o La. El documento US 5 328 672 enseña un catalizador de purificación de gas de escape automático, que se compone de un óxido que contiene un metal de transición y una zeolita que contiene un metal de transición, seleccionándose el metal de transición de Cu, Co, Ni, Cr, Fe, Mn, Ag, Zn, Ca y "mezclas compatibles de los mismos", preferentemente en óxido y zeolita idénticamente y de manera especialmente preferente es Cu y el óxido se selecciona de óxido de La, Ti, Si, Zr y preferentemente es ZrO_2 . El documento EP 804 959 A1 desvela un catalizador de descomposición de NO_x , que puede contener de manera adicional al cobre y una zeolita de MFI también SiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2/Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 y similares así como otros elementos discrecionales tales como los elementos de transición Pt, Rh, Cr, Co, Y, Zr, V, Mn, Fe y Zn así como Ga, In, Sn, Pb, P, Sb, Mg y Ba, con preferencia P. El documento DE 199 50 325 A1 enseña un catalizador monolítico de espinela para la descomposición de NO_x con la fórmula general $A_xB_{(1-x)}E_2O_4$, en la que A es Cu, que puede estar sustituido hasta la mitad por Co, Fe, Ni, Mn o Cr; B es al menos un elemento, seleccionado de Zn, Mg, Ca, Zr, Ce, Sn, Ti, V, Mo y W y E es Al, que puede estar sustituido hasta la mitad por Fe, Cr, Ga, La o sus mezclas. El documento US 4 552 861 enseña un procedimiento de producción para catalizadores que contienen Cu, Zn, Al y al menos un elemento del grupo formado por las tierras raras y circonio así como su uso para la síntesis de metanol. Los catalizadores de metanol desvelados en el documento US 4 780 481 contienen Cu, Zn y al menos un metal alcalino o alcalinotérreo, metales nobles y/o tierras raras, pudiendo sustituirse Zn parcialmente por Zr. El documento WO 96/014 280 A1 enseña catalizadores que contienen Cu, Zn y al menos un compuesto de Al, Zr, Mg, de un metal de tierras raras y/o mezclas de los mismos y su uso para la hidrogenación de ésteres del ácido carbónico. El documento EP 434 062 A1 enseña asimismo un procedimiento para la hidrogenación de ésteres del ácido carbónico en un catalizador, que comprende Cu, Al y un metal seleccionado del grupo formado por Mg, Zn, Ti, Zr, Sn, Ni, Co y sus mezclas. El documento US 4 835 132 describe catalizadores de desplazamiento de CO, que se generan a partir de un precursor de la fórmula $(Cu+Zn)_6Al_xR_y(CO_3)_{(x-y)/2}OH_{12+2(x+y)}nH_2O$ con estructura de capas mediante calcinación, siendo R La, Ce o Zr, siendo x al menos 1 y como máximo 4, y al menos 0,01 y como máximo 1,5 y n aproximadamente 4.

También se conocen procedimientos que activan, reactivan o pasivizan catalizadores, también los que contienen cobre, para el transporte. El documento de patente DD 0 153 761 se refiere a un procedimiento para la activación o reactivación de catalizadores redox de molibdato de hierro, que pueden contener también cobre, calcinándose los catalizadores primero en una atmósfera no oxidante y poniéndose en contacto después con un gas oxidante. El documento DE 199 63 441 A1 enseña un procedimiento para la regeneración de catalizadores de hidrogenación que contienen cobre mediante un tratamiento en primer lugar oxidante y después reductor, llevándose a cabo la reducción preferentemente primero en un reactor de hidrogenación. El documento WO 02/068 119 A1 desvela catalizadores de hidrogenación y deshidrogenación que contienen cobre, que se usan en un estado reducido y se pasivizan para el transporte mediante oxidación parcial del cobre. El documento EP 296 734 A1 describe catalizadores de desplazamiento o de metanol que contienen cobre, los cuales presentan mediante reducción a una temperatura por debajo de 250 °C una superficie de Cu de al menos 70 m²/g, referido al cobre. Los procedimientos de activación, regeneración y pasivación de este tipo se conocen también para otros catalizadores, de modo que por ejemplo el documento JP 55/003 856 A (N.º de resumen de WPI WP198013664C) desvela un procedimiento para la activación de catalizadores a base de paladio mediante reducción con metanol, oxidación con oxígeno, después con ácido acético y oxígeno y posterior reducción con hidrógeno. El documento WO 03/002 252 A1 describe un procedimiento de activación para un catalizador que contiene cobalto mediante el tratamiento con hidrocarburo.

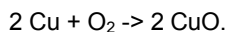
No obstante, las crecientes exigencias en cuanto a la pureza de corrientes de material para algunos campos de aplicación hacen necesarios agentes coadyuvantes y procedimientos nuevos y mejorados para la eliminación de impurezas. En particular es problemática la eliminación de monóxido de carbono a partir de hidrocarburos y ahí especialmente a partir de hidrocarburos que están presentes típicamente en forma líquida tales como propeno, 1- o 2-butenos. Esta invención tiene por objetivo, por tanto, encontrar un agente de adsorción y un procedimiento mejorado para la eliminación adsorptiva de monóxido de carbono a partir de corrientes de material.

Por tanto, se encontró una masa de adsorción que contiene óxidos de cobre, zinc y circonio, la cual está caracterizada porque su proporción que contiene cobre presenta un grado de reducción, expresado como relación de peso de cobre metálico con respecto a la suma de cobre metálico y óxidos de cobre, calculado como CuO de al menos el 45 % y como máximo el 75 %. Además, se encontraron procedimientos para la eliminación de monóxido de carbono a partir de corrientes de material, que están caracterizados por el uso de la masa de adsorción de acuerdo con la invención como masa de adsorción, aunque como alternativa también por su uso como catalizador de la conversión de monóxido de carbono con oxígeno o como compañero de reacción del monóxido de carbono. En particular, se encontró un procedimiento para la eliminación de monóxido de carbono a partir de corrientes de

material mediante adsorción, que está caracterizado porque se pone en contacto la corriente de material que contiene monóxido de carbono con una masa de adsorción, que contiene óxidos de cobre, zinc y circonio y está caracterizado porque su proporción que contiene cobre presenta un grado de reacción, expresado como relación de peso de cobre metálico con respecto a la suma de cobre metálico y óxidos de cobre, calculado como CuO, de al menos el 45 % y como máximo el 75 %.

La masa de adsorción de acuerdo con la invención tiene buena aptitud para la aplicación en procedimientos para la purificación de corrientes de material, en particular para la eliminación de monóxido de carbono (CO) a partir de hidrocarburos líquidos tales como propileno. Una ventaja especial de la masa de adsorción de acuerdo con la invención es su buena capacidad de regeneración. La masa de adsorción de acuerdo con la invención no presenta la máxima capacidad de adsorción posible de composiciones de este tipo para CO, pero es considerablemente mejor regenerable que composiciones con mayor capacidad de absorción de CO. Con ello, es extraordinariamente adecuada, en instalaciones con dos adsorbentes, de los que se usa en cada caso uno para la adsorción y se regenera uno, para liberar también corrientes de material con contenido de CO fuertemente oscilante de CO.

El grado de reducción es una medida del contenido de óxido del cobre contenido en la masa de adsorción de acuerdo con la invención. El grado de reducción se determina como relación de peso de cobre metálico, es decir, cobre en el paso de oxidación 0 (Cu^0), con respecto a la suma de cobre metálico y óxidos de cobre, calculado como CuO, es decir, cobre en el paso de oxidación +2 (grado de reducción [%] = $\text{masa de Cu}^0 \cdot 100 / (\text{masa de Cu}^0 + \text{masa de CuO})$). El cobre puramente metálico tendría un grado de reducción del 100 %, el CuO puro uno del 0 %. Un determinado grado de reducción no significa, sin embargo, necesariamente que la masa de adsorción de acuerdo con la invención contenga cobre metálico o CuO. Un determinado grado de reducción puede resultar debido a cualquier combinación posible de proporciones correspondientes de cobre metálico, Cu_2O o CuO. El Cu_2O puro, es decir, cobre en el paso de oxidación +1, es formalmente una mezcla equimolar de Cu y CuO y tiene, por tanto, un grado de reducción del 44,4 %. Se determina el grado de reducción con cada procedimiento que es capaz de determinar cuantitativamente cobre en sus distintos pasos de oxidación. No obstante, es especialmente sencilla la oxidación completa del cobre en una muestra de la masa de adsorción mediante puesta en contacto con aire a una temperatura de al menos 250 °C y como máximo 500 °C hasta la constancia de peso, que debe alcanzar en el caso normal después de al menos 10 minutos y como máximo 12 horas. El grado de reducción de la muestra se calcula a partir del aumento de peso de la muestra suponiendo que el peso añadido es exclusivamente oxígeno y suponiendo una estequiometría de oxidación de



El grado de reducción se sitúa en general en al menos el 45 %, preferentemente en al menos el 50 % y de forma especialmente preferente en al menos el 55 %, así como en general en como máximo el 75 %, preferentemente como máximo el 70 % y de forma especialmente preferente en como máximo el 65 %. Son ejemplos de grados de reducción adecuados y especialmente preferentes el 56 %, 57 %, 58 %, 59 %, 60 %, 61 %, 62 %, 63 % o 64 %.

La masa de adsorción de acuerdo con la invención actúa en el procedimiento adsortivo de acuerdo con la invención mediante adsorción. Por adsorción se denomina el depósito de un adsorbente en la superficie de una masa de adsorción ("adsorbente"), que en general es reversible mediante desorción. El adsorbato puede convertirse en el adsorbente también químicamente, si el adsorbente permanece a este respecto esencialmente inalterado desde el punto de vista químico, se habla de catálisis (ejemplo: el procedimiento conocido para la conversión de CO con oxígeno en un catalizador de cobre metálico hasta dar dióxido de carbono), se convierte el adsorbato químicamente con el adsorbente, de absorción (ejemplos: el procedimiento conocido para la eliminación de oxígeno a partir de corrientes de gas mediante la puesta en contacto con cobre metálico con la formación de óxido de cobre (I) y/u óxido de cobre (II); o el procedimiento conocido para la eliminación de monóxido de carbono a partir de corrientes de gas mediante la puesta en contacto con óxido de cobre (I) y/u óxido de cobre (I) con la formación de dióxido de carbono y cobre metálico). Durante una adsorción pura así como durante la catálisis se elimina el adsorbato o su producto de reacción mediante desorción de nuevo de la superficie, durante la absorción se necesita generalmente una regeneración química del adsorbente. Tanto durante la catálisis como durante la absorción, la etapa inicial es en todo caso una adsorción, y si un procedimiento de purificación adsortivo por último (por ejemplo durante la purificación de la masa de adsorción) desemboca en una etapa catalítica o una adsortiva o está presente un procedimiento meramente adsortivo, depende de un caso individual. En el marco de la presente invención, "adsortivo" significa que durante la eliminación de CO a partir de la corriente de material que va a purificarse no se emite ningún producto de reacción del monóxido de carbono hacia la corriente de material, y la masa de adsorción usada permanece esencialmente inalterada desde el punto de vista químico, es decir, su composición no cambia, o solo de manera insignificante. Si durante la regeneración del adsorbente de acuerdo con la invención se emite, al contrario, monóxido de carbono o un producto de conversión del mismo, es decir, si tiene lugar una catálisis o no, es irrelevante para la invención.

Las masas de adsorción o masas de absorción se denominan coloquialmente a menudo también "catalizadores", sin actuar en realidad de manera catalítica en su uso de acuerdo con lo estipulado.

La masa de adsorción de acuerdo con la invención contiene óxidos de cobre, zinc y circonio. El cobre puede estar presente parcialmente también como cobre metálico y se sitúa de otro modo en forma de óxidos de cobre (I) y (II).

En forma pura, la masa de adsorción de acuerdo con la invención contiene en general cobre en una cantidad que calculada como CuO se corresponde con al menos el 30 % en peso, preferentemente al menos el 50 % en peso y de manera especialmente preferente al menos el 60 % en peso, así como en general como máximo el 99,8 % en peso, preferentemente como máximo el 90 % en peso y de manera especialmente preferente como máximo el 80 % en peso de óxido de cobre CuO, en cada caso referido a la cantidad total de la masa de adsorción. La masa de adsorción de acuerdo con la invención contiene en forma pura en general óxido de zinc ZnO en una cantidad de al menos el 0,1 % en peso, preferentemente de al menos el 5 % en peso y de manera especialmente preferente de al menos el 10 % en peso así como en general de como máximo el 69,9 % en peso, preferentemente de como máximo el 40 % en peso y de manera especialmente preferente de como máximo el 30 % en peso, en cada caso referido a la cantidad total de la masa de adsorción. Contiene en forma pura, además, en general dióxido de circonio ZrO_2 en una cantidad de al menos el 0,1 % en peso, preferentemente al menos el 3 % en peso y de manera especialmente preferente al menos el 5 % en peso así como en general como máximo el 69,9 % en peso, preferentemente como máximo el 30 % en peso y de manera especialmente preferente como máximo el 20 % en peso, en cada caso referido a la cantidad total de la masa de adsorción. La proporción de dióxido de circonio en la masa de adsorción puede sustituirse parcialmente por óxido de aluminio Al_2O_3 . Por ejemplo pueden sustituirse al menos el 1 %, al menos el 10 % o al menos el 30 % y como máximo el 90 %, como máximo el 80 % o como máximo el 70 % de la proporción de dióxido de circonio en la masa de adsorción por óxido de aluminio. "Forma pura" significa en el marco de esta invención que fuera de las proporciones de óxido de cobre, óxido de zinc y dióxido de circonio (este sustituido de manera optativa en parte por óxido de aluminio) no están contenidos otros componentes, excepto componentes insignificantes, que, por ejemplo, siguen siendo arrastrados de la producción, como remanentes de materiales de partida y reactivos, materiales auxiliares para la conformación y similares. "Forma pura" significa, por tanto, que la masa de adsorción se compone esencialmente de los componentes mencionados.

Las cantidades porcentuales de los componentes de la masa de adsorción se añaden siempre al 100 % en peso.

Una masa de adsorción con muy buena idoneidad se compone en forma pura, por ejemplo, en aproximadamente el 70 % en peso de CuO, aproximadamente el 20 % en peso de ZnO y aproximadamente el 10 % en peso de ZrO_2 , añadiéndose sus proporciones a 100 % en peso.

La masa de adsorción de acuerdo con la invención puede estar presente, aunque no necesariamente, en forma pura. Es posible mezclarla con agentes coadyuvantes o aplicarla sobre un soporte inerte. Los soportes inertes adecuados son los soportes de catalizador conocidos tales como, por ejemplo, óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de circonio, aluminosilicatos, arcillas, zeolitas, tierras de diatomeas y similares.

La masa de adsorción de acuerdo con la invención se produce al igual que catalizadores oxídicos conocidos. Un procedimiento conveniente y preferente para la producción de la masa de adsorción de acuerdo con la invención comprende las siguientes etapas de procedimiento en el orden mencionado:

- a) producción de una solución de los componentes de la masa de adsorción y/o de compuestos de partida solubles;
- b) precipitación de un cuerpo sólido a partir de esta solución mediante la adición de una base;
- c) separación y secado del cuerpo sólido;
- d) de manera optativa una calcinación del cuerpo sólido;
- e) moldeado del cuerpo sólido hasta dar cuerpos moldeados; y
- f) de manera optativa una calcinación de los cuerpos moldeados;

con la condición de que al menos una de las dos etapas de calcinación d) o f) se lleva a cabo, llevándose a cabo después o al mismo tiempo que la etapa f) la etapa

- g) ajuste del grado de reducción de la proporción de la masa de adsorción que contiene cobre, expresado como relación de peso de cobre metálico con respecto a la suma de cobre metálico y óxidos de cobre, calculado como CuO, a un valor de al menos el 45 % y como máximo el 75 % mediante el tratamiento con un agente de reducción que reduce óxido de cobre y/o un agente de oxidación que oxida cobre.

En la primera etapa de procedimiento, la etapa a), se produce de manera habitual una solución de los componentes de la masa de adsorción, por ejemplo mediante disolución en un ácido tal como ácido nítrico. De manera optativa se emplean en lugar de los componentes de la masa de adsorción también sus compuestos de partida, por ejemplo se disuelven los nitratos, carbonatos, hidroxycarbonatos de los metales en una solución acuosa, que también puede ser ácida, por ejemplo de ácido nítrico. La relación de masa de las sales en la solución se calcula y ajusta de manera estequiométrica de acuerdo con la composición final deseada de la masa de adsorción.

A partir de esta solución se precipita en la etapa b) un cuerpo sólido como precursor de la masa de adsorción. Esto se efectúa de manera habitual preferentemente mediante el aumento del valor de pH de la solución mediante la adición de una base, por ejemplo mediante la adición de sosa cáustica o solución de sosa.

El producto precipitado sólido resultante se suele separar antes del secado en la etapa c) por regla general de la solución sobrenadante, por ejemplo mediante filtración o decantación, y se lava con agua libre de constituyentes solubles tal como el nitrato de sodio. El producto precipitado se seca, por tanto, normalmente antes del mecanizado

con procedimientos de secado habituales. En general basta para ello un tratamiento a una temperatura ligeramente aumentada, por ejemplo de al menos 80 °C, preferentemente de al menos 100 °C y de manera especialmente preferente de al menos 120 °C, durante un periodo de tiempo de 10 min a 12 horas, preferentemente de 20 min a 6 horas y de manera especialmente preferente de 30 min a 2 horas. También es posible y especialmente conveniente convertir el producto de la precipitación directamente - un cierto contenido de álcali, por ejemplo el contenido de sodio de la masa de adsorción no molesta en general - o después del lavado mediante secado por pulverización a un polvo seco adecuado para su posterior procesamiento.

A continuación del secado se somete el producto primario precipitado y secado de la masa de adsorción de manera optativa a la etapa de calcinación d). La temperatura de calcinación aplicada es a este respecto en general de al menos 250 °C, preferentemente de al menos 300 °C y de manera especialmente preferente de al menos 350 °C, así como en general de como máximo 500 °C, preferentemente de como máximo 450 °C y de manera especialmente preferente de como máximo 410 °C. La duración de la calcinación asciende en general al menos a 10 minutos, preferentemente al menos a 20 minutos y de manera especialmente preferente al menos a 30 minutos así como en general como máximo a 12 horas, preferentemente como máximo a 6 horas y de manera especialmente preferente como máximo a 4 horas. La etapa de secado c) y la etapa de calcinación d) pueden unirse la una a la otra directamente.

Tras la etapa de secado c) o la etapa de calcinación d) se mecaniza la masa de adsorción o su precursor en la etapa de conformación e) con procedimientos de conformado habituales tales como hebras, tableteado, palletización hasta dar cuerpos conformados tales como fibras o extrusiones, tabletas o pellas, también en forma esférica.

Tras la etapa de conformación se somete la masa de adsorción o su precursor de manera optativa a una etapa de calcinación f). Las condiciones de calcinación que van a aplicarse en la etapa f) son idénticas a las de la etapa de calcinación d).

La masa de adsorción se somete en el curso de su producción al menos a una de las dos etapas de calcinación d) o f), de manera optativa también a ambas. En la o las etapas de calcinación se convierte el precursor de masa de adsorción a la verdadera masa de adsorción y entre otros se ajusta como de costumbre también la superficie de BET y el volumen del poro de la masa de adsorción, disminuyendo de manera conocida la superficie de BET y el volumen del poro a medida que aumenta la duración de la calcinación y la temperatura de la calcinación.

Preferentemente se calcina al menos en una duración total de modo que el contenido de la masa de adsorción asciende en el carbonato (calculado como CO_3^{2-}) como máximo al 10 % en peso, referido al peso total del producto de calcinación, y su superficie de BET presenta un valor en el intervalo de al menos 40 y como máximo 100 m^2/g . El volumen del poro de la masa de adsorción, medido como absorción de agua, se ajusta durante la calcinación a un valor de al menos 0,05 ml/g. Estos valores son preferentes para la masa de adsorción de acuerdo con la invención.

La masa de adsorción de acuerdo con la invención puede separarse también, como se mencionó anteriormente, sobre un soporte. Esto ocurre mediante procedimientos de impregnación habituales o procedimientos ostentosos. Un procedimiento ostentoso es de manera conocida un procedimiento de precipitación en presencia de un soporte o un precursor de soporte. Para llevar a cabo un procedimiento ostentoso se añade preferentemente en el procedimiento de precipitación explicado anteriormente de la solución producida en la etapa a) un soporte o precursor de soporte. En caso de que el soporte esté presente ya en forma de cuerpos moldeados preconformados y acabados, es decir, un mero procedimiento de impregnación elimina la etapa de conformación e), de otro modo se configura el soporte en el curso del mecanizado del producto primario de la masa de adsorción mediante precipitación, secado, calcinación y conformación.

Un procedimiento de impregnación preferente para la producción de la masa de adsorción de acuerdo con la invención se lleva a cabo con soportes preconformados y comprende las siguientes etapas de procedimiento en el orden mencionado:

- a) producción de una solución de los componentes de la masa de adsorción y/o de compuestos de partida solubles;
- b) impregnación de un soporte preconformado con esta solución;
- c) secado del soporte impregnado; y
- d) calcinación del soporte impregnado y secado,

llevándose a cabo después o al mismo tiempo que la etapa d) la etapa

e) ajuste del grado de reducción de la proporción de la masa de adsorción que contiene cobre, expresado como relación de peso de cobre metálico con respecto a la suma de cobre metálico y óxidos de cobre, calculado como CuO , a un valor de al menos el 45 % y como máximo el 75 % mediante el tratamiento con un agente de reducción que reduce óxido de cobre y/o un agente de oxidación que oxida cobre.

etapa de procedimiento a) de este procedimiento de impregnación se lleva a cabo como la etapa a) descrita anteriormente del procedimiento de precipitación. En la etapa b) se impregna un soporte preconformado con la solución. El soporte preconformado tiene una forma seleccionada de manera correspondiente al fin de uso, por

ejemplo fibras o extrusiones, tabletas o pellas, también en forma esférica. La impregnación se lleva a cabo o bien con solución sobrenadante o como impregnación con la cantidad de solución correspondiente al volumen del poro del soporte ("*incipient wetness*", en español humedad incipiente). Tras la impregnación se seca y calcina el soporte impregnado en las etapas c) y d) al igual que el producto precipitado durante el procedimiento de precipitación. Con un soporte preconformado, se elimina a este respecto la etapa de conformación.

Tanto en el procedimiento de precipitación como en el de impregnación, se requiere una etapa para ajustar el grado de reducción de la proporción que contiene cobre. Esto puede efectuarse mediante el ajuste de condiciones de procedimiento correspondientes durante la calcinación (en particular calcinación bajo una atmósfera que no oxida completamente el cobre) o en una etapa de procedimiento separada tras la calcinación, no teniendo que efectuarse de manera necesaria inmediatamente después de la calcinación en el último caso el ajuste del grado de reducción. El ajuste del grado de reducción se efectúa con cada procedimiento conocido que es adecuado para cambiar el grado de oxidación del cobre. Si el cobre está presente sobre todo en forma reducida, se convierte con oxígeno; si el cobre está presente sobre todo como óxido de cobre, con hidrógeno.

Generalmente se lleva a cabo la calcinación bajo aire, el cobre está presente en el precursor obtenido tras la calcinación de la masa de adsorción de acuerdo con la invención en consecuencia en forma de CuO. El grado de reducción se ajusta entonces mediante la reducción del cobre al grado de reducción deseado. Esto se efectúa mediante el tratamiento del precursor que está presente tras la calcinación con un agente de reducción. Puede usarse cada agente de reducción conocido que pueda reducir cobre. Las condiciones de reducción exactas que van a aplicarse dependen del precursor y su composición así como del agente de reducción empleado y pueden determinarse fácilmente en pocos ensayos de rutina. Un procedimiento preferente es el tratamiento del precursor con hidrógeno, generalmente mediante transferencia de un gas que contiene hidrógeno, preferentemente una mezcla hidrógeno-/nitrógeno a temperatura elevada.

Asimismo, es posible reducir en primer lugar por completo el precursor de la masa de adsorción de acuerdo con la invención y a continuación oxidarlo hasta el grado de reducción deseado. La completa reducción del precursor de la masa de adsorción se efectúa mediante la reducción del cobre contenido en la masa de adsorción hasta dar metal de cobre. Esto puede efectuarse en principio mediante cada agente de reducción que pueda reducir cobre de los pasos de oxidación I o II al paso de oxidación 0. Esto puede efectuarse con agentes de reducción líquidos o disueltos, en este caso tiene que secarse tras la reducción. Mucho más conveniente es, por tanto, la reducción con un agente de reducción gaseoso, sobre todo la reducción con hidrógeno mediante la transferencia de un gas que contiene hidrógeno. La temperatura que va a aplicarse en este caso asciende en general al menos a 80 °C, preferentemente de al menos 100 °C y de manera especialmente preferente de al menos 110 °C así como en general de como máximo 200 °C, preferentemente de como máximo 160 °C y de manera especialmente preferente de como máximo 130 °C. Una temperatura adecuada es, por ejemplo, aproximadamente 120 °C. La reducción es exotérmica. La cantidad de agente de reducción suministrada debe ajustarse de tal modo que la ventana de temperatura seleccionada no se abandona. El desarrollo de la activación puede ser seguido mediante la temperatura medida en la carga del agente de adsorción ("reducción a temperatura programada, TPR").

Un procedimiento preferente para reducir el precursor de la masa de adsorción es, a continuación de un secado llevado a cabo bajo una corriente de nitrógeno, ajustar la temperatura de reducción deseada y añadir por mezclado a la corriente de nitrógeno una pequeña cantidad de hidrógeno. Una mezcla de gas adecuada contiene al comienzo, por ejemplo, al menos el 0,1 % en volumen de hidrógeno en nitrógeno, preferentemente al menos el 0,5 % en volumen y de manera especialmente preferente al menos el 1 % en volumen, y como máximo el 10 % en volumen, preferentemente como máximo el 8 % en volumen y de manera especialmente preferente como máximo el 5 % en volumen. Un valor adecuado es, por ejemplo, el 2 % en volumen. Esta concentración inicial o bien se conserva o bien se aumenta para alcanzar y mantener la ventana de temperatura deseada. La reducción está completa si, a pesar del nivel constante o creciente del agente de reducción, la temperatura en la carga de la masa disminuye. Una duración de reducción típica asciende en general al menos a 1 hora, preferentemente al menos a 10 horas y de manera especialmente preferente al menos a 15 horas así como en general como máximo a 100 horas, preferentemente como máximo a 50 horas y de manera especialmente preferente como máximo a 30 horas.

El secado del precursor de la masa de adsorción, en caso de requerirse, se consigue mediante el calentamiento del precursor hasta una temperatura de en general al menos 100 °C, preferentemente de al menos 150 °C y de manera especialmente preferente de al menos 180 °C así como en general de como máximo 300 °C, preferentemente de como máximo 250 °C y de manera especialmente preferente de como máximo 220 °C. Una temperatura de secado adecuada asciende, por ejemplo, aproximadamente a 200 °C. El precursor se mantiene a la temperatura de secado hasta que solo quedan residuos de humedad adhesiva que ya no perturban; este es el caso en general en una duración de secado de al menos 10 minutos, preferentemente de al menos 30 minutos y de manera especialmente preferente de al menos 1 hora así como en general de como máximo 100 horas, preferentemente como máximo de 10 horas y de manera especialmente preferente como máximo de 4 horas. Preferentemente tiene lugar el secado en una corriente de gas para transportar de salida la humedad hacia fuera de la carga. Para ello puede usarse, por ejemplo, aire seco, no obstante es especialmente preferente atravesar mediante fluido la carga con un gas inerte, en este caso son adecuados en particular nitrógeno o argón.

Tras la completa reducción se ajusta el grado de reducción mediante la oxidación del precursor de masa de

adsorción al valor deseado. Esto puede efectuarse mediante cada agente de oxidación conocido que pueda oxidar cobre. De manera cómoda se usa para ello oxígeno, en particular aire o una mezcla de oxígeno/nitrógeno o de aire/nitrógeno ("aire pobre"). Un procedimiento preferente para la oxidación del precursor de la masa de adsorción es detener tras la reducción el suministro de hidrógeno, lavar el hidrógeno residual presente con nitrógeno a partir del recipiente de reacción, después ajustarlo en la temperatura de oxidación deseada y añadir mediante mezclado a la corriente de nitrógeno una pequeña cantidad oxígeno. temperatura, la cantidad total de gas, el contenido de oxígeno y la duración del tratamiento tienen que optimizarse mediante ensayos de rutina con la determinación del grado de reducción para el caso individual. Una mezcla de gas adecuada típica contiene, por ejemplo, al menos el 0,05 % en volumen de oxígeno en nitrógeno, preferentemente al menos el 0,1 % en volumen y de manera especialmente preferente al menos el 0,15 % en volumen, y como máximo el 0,5 % en volumen, preferentemente como máximo el 0,4 % en volumen y de manera especialmente preferente como máximo el 0,25 % en volumen. Un valor adecuado es, por ejemplo, el 0,2 % en volumen. Una duración de oxidación típica asciende en general al menos a 24 horas, preferentemente al menos a 48 horas y de manera especialmente preferente al menos a 60 horas así como en general como máximo a 100 horas, preferentemente como máximo a 90 horas y de manera especialmente preferente como máximo a 80 horas. Por ejemplo se oxida durante más de 70 horas. La cantidad de gas que va a aplicarse asciende típicamente en general al menos a 2 000 NI de gas por litro de precursor de masa de adsorción y hora (NI = litros estándar, es decir, se refieren a 0 °C y presión normal), preferentemente al menos a 2 500 NI/l*h y de forma especialmente preferente al menos a 2 800 NI/l*h así como en general como máximo a 4000 NI/l*h, de manera preferente como máximo a 3500 NI/l*h y de forma especialmente preferente como máximo a 3 200 NI/lh. Por ejemplo son muy adecuados 3000 NI/l*h. La temperatura ajustada asciende en general al menos a 30 °C, preferentemente al menos a 35 °C y de forma especialmente preferente al menos a 40 °C así como en general como máximo a 80 °C, preferentemente como máximo a 70 °C y de forma especialmente preferente como máximo a 60 °C. Por ejemplo son muy adecuados 50 °C.

Los cuerpos moldeados de masa de adsorción se llenan para su uso en un contenedor denominado habitualmente "adsorbedor", en ocasiones también "reactor" poniéndolos en contacto con la corriente de material que va a purificarse.

La masa de adsorción acabada se seca preferentemente antes de su uso para la adsorción de CO (dado el caso otra vez) para eliminar restos de humedad adhesiva y aumentar la capacidad de adsorción. El secado de la masa de adsorción acabada se lleva a cabo como el secado de su precursor descrito anteriormente.

De manera conveniente se lleva a cabo el ajuste del grado de reducción y el secado en el adsorbedor, dado que de lo contrario es necesario un gran esfuerzo para proteger del aire y la humedad la masa de adsorción activada lista para el uso durante el llenado en el adsorbedor.

A continuación del ajuste del grado de reducción así como un secado llevado a cabo eventualmente antes o después del ajuste del grado de reducción, la masa de adsorción de acuerdo con la invención está lista para su uso.

El procedimiento adsorptivo de acuerdo con la invención es un procedimiento para la eliminación de monóxido de carbono a partir de corrientes de material mediante adsorción, que está caracterizado porque se pone en contacto la corriente de material que contiene monóxido de carbono con una masa de adsorción, que contiene óxidos de cobre, zinc y circonio y que por su parte está caracterizado porque su proporción que contiene cobre presenta un grado de reacción, expresado como relación de peso de cobre metálico con respecto a la suma de cobre metálico y óxidos de cobre, calculado como CuO, de al menos el 45 % y como máximo el 75 %. El procedimiento adsorptivo de acuerdo con la invención está caracterizado, por tanto, por el uso de la masa de adsorción de acuerdo con la invención. Una ventaja del procedimiento adsorptivo de acuerdo con la invención es su posibilidad de aplicación en corrientes de material, que o bien están libres de oxígeno, están presentes a una temperatura que es suficiente para la conversión catalítica habitual de monóxido de carbono con oxígeno hasta dar dióxido de carbono, o bien perturban durante un uso posterior dióxido de carbono u oxigenados.

En principio puede liberarse con el procedimiento adsorptivo de acuerdo con la invención cada corriente de material de impurezas mediante monóxido de carbono, por ejemplo corrientes de gas inerte (nitrógeno, helio, neón, criptón, xenón y/o argón) o corrientes de hidrocarburo tales como, por ejemplo, alcanos (metano, etano, propano, butano, sus mezclas, isómeros y mezclas isoméricas) o alquenos (también denominados "olefinas") tales como eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, 1,3-butadieno y/o estireno.

Asimismo, es posible usar la masa de adsorción de acuerdo con la invención de una manera no adsorptiva para la eliminación de monóxido de carbono. Esto es en particular ventajoso cuando la corriente de material que va a liberarse de monóxido de carbono contiene además de monóxido de carbono también oxígeno, en el caso de que esté presente una temperatura lo suficientemente alta para la conversión catalítica de oxígeno con monóxido de carbono, y en el caso de su uso posterior no perturban dióxido de carbono ni oxigenados. Por tanto, puede convertirse monóxido de carbono a partir de corrientes de material que contienen monóxido de carbono y oxígeno mediante la conversión catalítica de monóxido de carbono con oxígeno en la masa de adsorción de acuerdo con la invención usada como catalizador hasta dar dióxido de carbono y eliminarse así a partir de la corriente de material. Asimismo, puede eliminarse monóxido de carbono a partir de corrientes de material que contienen monóxido de carbono mediante la conversión de monóxido de carbono con una masa de adsorción de acuerdo con la invención

que contiene óxido de cobre (I) y/o de cobre (II) con la formación de cobre metálico hasta dar dióxido de carbono a partir de la corriente de material. Igualmente es posible eliminar oxígeno a partir de corrientes de material mediante absorción en la masa de adsorción de acuerdo con la invención que contiene cobre metálico con la formación de óxido de cobre (I) y/u óxido de cobre (II), o en presencia de hidrógeno por formación de agua catalizada por el cobre.

Al igual que con otras masas que contienen cobre, pueden eliminarse también con la masa de adsorción de acuerdo con la invención no solo monóxido de carbono, oxígeno y con el último también hidrógeno, sino también otras impurezas que reaccionan con cobre u óxido de cobre tales como, por ejemplo, compuestos que contienen mercurio elemental y/o mercurio, azufre, antimonio y/o arsénico a partir de las corrientes de material. En otras palabras: la masa de adsorción de acuerdo con la invención puede usarse en todos los procedimientos conocidos en los que se usan cuerpos sólidos que contienen cobre de manera catalítica, absorbiva o como compañero de reacción.

De manera preferente se usa el procedimiento adsorbtivo de acuerdo con la invención para la eliminación de monóxido de carbono a partir de corrientes de alqueno, en particular para la eliminación de monóxido de carbono a partir de corrientes de alqueno, que habitualmente están presentes en forma líquida. Los alquenos que están presentes en forma líquida no tienen típicamente - aparte de la aplicación de presiones inusualmente altas - la temperatura necesaria para la eliminación catalítica de monóxido de carbono mediante la conversión con oxígeno, también perturbaría la formación de oxigenado durante el uso posterior para la polimerización.

Es especialmente adecuado el procedimiento adsorbtivo de acuerdo con la invención para la eliminación de monóxido de carbono a partir de propeno, 1-buteno, 2-buteno, 1,3-butadieno, mezclas de buteno, mezclas de buteno/butadieno o estireno, para disminuir el contenido de monóxido de carbono hasta los valores admisibles para olefinas de "grado polimérico". En una forma de realización muy especialmente preferente, con el procedimiento de acuerdo con la invención se elimina de manera adsorbtiva monóxido de carbono a partir de propeno líquido.

El procedimiento adsorbtivo de acuerdo con la invención posibilita la eliminación de monóxido de carbono a partir de corrientes de material. Es especialmente adecuado para la eliminación de monóxido de carbono a partir de corrientes de material, que contienen en general al menos 0,001 ppm (en el caso de gases, ppm en volumen, en el caso de líquidos, ppm en peso), preferentemente al menos 0,01 ppm, así como en general como máximo 1000 ppm, preferentemente como máximo 100 ppm y de manera especialmente preferente como máximo 10 ppm de monóxido de carbono. Para concentraciones iniciales relativamente altas de monóxido de carbono es generalmente más rentable llevar a cabo antes otro procedimiento de purificación conocido tal como destilación, oxidación catalítica del monóxido de carbono con oxígeno hasta dar dióxido de carbono u oxidación del monóxido de carbono con óxido de cobre con la formación de cobre metálico y dióxido de carbono, de manera optativa con posterior separación de dióxido de carbono y oxigenados, dado que si no la capacidad de adsorción de la masa de adsorción puede alcanzarse demasiado rápido.

Para llevar a cabo el procedimiento adsorbtivo de acuerdo con la invención se conduce la corriente de material que va a liberarse de monóxido de carbono en el adsorbedor a través de la carga de los cuerpos moldeados de masa de adsorción de acuerdo con la invención.

La temperatura no es crítica, o lo es poco, desde el punto de vista técnico para el procedimiento adsorbtivo de acuerdo con la invención. Las temperaturas típicas se sitúan en el intervalo de al menos -270 °C, preferentemente de al menos -100 °C y de manera especialmente preferente en -40 °C, y como máximo en 300 °C, preferentemente como máximo en 200 °C y de manera especialmente preferente como máximo en 100 °C. De manera conveniente no se influye en la temperatura por separado, sino que se trabaja en la temperatura que tiene la corriente de material que va a tratarse.

El parámetro esencial con el que se determina el grado de agotamiento es el tiempo de contacto entre la corriente de material y la masa de adsorción, además de la temperatura, que como se describe de manera conveniente no está especialmente influenciada. Este tiempo de contacto se determina mediante la velocidad de la corriente de material y el volumen del lecho de masa de adsorción. En la mayoría de los casos, la corriente volumétrica de la corriente de material que va a purificarse está predefinida por la capacidad de instalaciones conectadas aguas arriba o aguas abajo. Además, la capacidad de adsorción de la masa de adsorción está limitada, de modo que puede usarse una cantidad determinada de masa de adsorción únicamente durante un determinado periodo de tiempo para el procedimiento de acuerdo con la invención antes de que tenga que regenerarse. Esto hace deseable el uso de una cantidad lo más grande posible de masa de adsorción, no obstante esto se ve compensado por los crecientes costes asociados con el tamaño del adsorbedor. La cantidad de masa de adsorción en el adsorbedor se selecciona, por tanto, en el caso individual de tal modo que, por un lado, se alcance el grado de agotamiento deseado y, por otro lado, un tiempo de funcionamiento tolerablemente corto de un adsorbedor entre dos regeneraciones de la masa de adsorción. De manera ventajosa se prevén al menos dos adsorbedores, de los cuales al menos uno puede someterse a corriente de material que va a purificarse, mientras que la masa de adsorción se regenera en al menos otro. Esta es una tarea rutinaria de optimización para el experto en la materia.

Dependiendo del tamaño del adsorbedor seleccionado, tarde o temprano se alcanzará la capacidad máxima de absorción de la masa de adsorción contenida en el mismo para monóxido de carbono, de modo que tiene que regenerarse.

Para regenerar la masa de adsorción según la invención, el flujo de material para ser purificado es primero cerrado, preferentemente se conduce hacia un adsorbedor paralelo llenado con masa de adsorción reciente o regenerada.

5 La masa de adsorción que va a regenerarse se regenera a continuación. Esto ocurre mediante desorción. A este respecto, es irrelevante si antes de la desorción el monóxido de carbono adsorbido catalíticamente con oxígeno posiblemente adsorbido o de manera meramente química mediante reacción con óxido de cobre presente en la masa de adsorción hasta dar dióxido de carbono o de otra manera, se reacciona por ejemplo con hidrógeno posiblemente presente hasta dar metanol o metano, y a continuación se desorben estos productos de reacción, es esencial el restablecimiento de la capacidad de adsorción de la masa de adsorción.

10 La desorción se lleva a cabo mediante la transferencia de un fluido, preferentemente un gas, mediante el aumento de la temperatura o mediante una combinación de estas medidas. De manera preferente se atraviesa con un gas el adsorbedor con la masa de adsorción que va a regenerarse y a este respecto se calienta. El gas puede ser inerte tal como, por ejemplo, nitrógeno, metano o argón, aunque también es posible usar hidrógeno, en este caso se convierte el CO hasta dar metanol o metano. La temperatura de desorción se ajusta en general a un valor de al menos 50 °C, preferentemente de al menos 100 °C y de manera especialmente preferente de al menos 150 °C así como en
15 en general de como máximo 500 °C, preferentemente de como máximo 450 °C y de manera especialmente preferente de como máximo 400 °C. Por ejemplo es adecuada una temperatura de desorción de aproximadamente 300 °C. La duración de la regeneración es típicamente en general de al menos 1 hora, preferentemente al menos a 10 horas y de manera especialmente preferente al menos a 15 horas así como en general como máximo a 100 horas, preferentemente como máximo a 50 horas y de manera especialmente preferente como máximo a 30 horas.

20 Para sustituir oxígeno perdido por el cobre, es a menudo ventajoso llevar a cabo la desorción con un gas inerte (son preferentes nitrógeno o argón), que contiene oxígeno en trazas. De manera conveniente se usa para la desorción nitrógeno, el cual contiene en general oxígeno en una cantidad de al menos 1 ppm, preferentemente de al menos 5 ppm y de manera especialmente preferente de al menos 10 ppm así como en general de como máximo 300 ppm, preferentemente de como máximo 250 ppm y de manera especialmente preferente de como máximo 200 ppm.

25 La verdadera desorción puede iniciarse también con la eliminación de corriente de material remanente que debe purificarse a partir del adsorbedor lavando el adsorbedor, de manera conveniente con la corriente de gas usada para la desorción a temperatura normal.

A continuación de esta regeneración, la masa de adsorción suele estar lista inmediatamente para su nuevo uso. En
30 casos individuales, en particular si el grado de reducción deseado ha cambiado demasiado, puede ser aconsejable o necesario someter la masa de adsorción a un nuevo ajuste del grado de reducción.

Con la masa de adsorción de acuerdo con la invención y el procedimiento adsortivo de acuerdo con la invención es posible eliminar monóxido de carbono a partir de corrientes de material de manera sencilla y rentable. Las corrientes de material así purificadas pueden usarse a continuación de acuerdo con lo estipulado.

REIVINDICACIONES

1. Masa de adsorción que contiene óxidos de cobre, zinc y circonio, **caracterizada porque** su proporción que contiene cobre presenta un grado de reducción, expresado como relación de peso de cobre metálico con respecto a la suma de cobre metálico y óxidos de cobre, calculado como CuO, de al menos el 45 % y como máximo el 75 %.
- 5 2. Masa de adsorción según la reivindicación 1, que contiene cobre en una cantidad que se corresponde con del 30 al 99,8 % en peso de CuO, zinc en una cantidad que se corresponde con del 0,1 al 69,9 % en peso de ZnO y circonio en una cantidad que se corresponde con del 0,1 al 69,9 % en peso de ZrO₂, en cada caso referido a la cantidad total de la masa de adsorción.
- 10 3. Masa de adsorción según la reivindicación 2, que se compone esencialmente de cobre en una cantidad que se corresponde con del 30 al 99,8 % en peso de CuO, zinc en una cantidad que se corresponde con del 0,1 al 69,9 % en peso de ZnO y circonio en una cantidad que se corresponde con del 0,1 al 69,9 % en peso de ZrO₂, en cada caso referido a la cantidad total de la masa de adsorción, añadiéndose las proporciones de los componentes individuales hasta el 100 % en peso.
4. Masa de adsorción según una de las reivindicaciones 1, 2, o 3 sobre un soporte inerte.
- 15 5. Masa de adsorción según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** están presentes zinc en forma de óxido de zinc y circonio en forma de dióxido de circonio.
- 20 6. Procedimiento para la eliminación de monóxido de carbono a partir de corrientes de material que contienen monóxido de carbono mediante adsorción en una masa de adsorción, **caracterizado porque** se pone en contacto la corriente de material que contiene monóxido de carbono con una masa de adsorción definida en las reivindicaciones 1 a 5.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** se elimina monóxido de carbono a partir de una corriente de propileno líquida.
8. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** la corriente de material que contiene monóxido de carbono también contiene oxígeno.
- 25 9. Procedimiento para la fabricación de la masa de adsorción definida en las reivindicaciones 1 a 5, que comprende las siguientes etapas de procedimiento en el orden mencionado:
 - a) preparación de una solución de los componentes de la masa de adsorción y/o de compuestos de partida solubles;
 - b) precipitación de un cuerpo sólido a partir de esta solución mediante la adición de una base;
 - 30 c) separación y secado del cuerpo sólido;
 - d) de manera optativa una calcinación del cuerpo sólido;
 - e) moldeado del cuerpo sólido hasta dar cuerpos moldeados;
 - f) de manera optativa una calcinación de los cuerpos moldeados; y
 con la condición de que se llevan a cabo al menos una de las dos etapas de calcinación d) o
- 35 f), **caracterizado porque** comprende una etapa de procedimiento que se lleva a cabo después o al mismo tiempo que la etapa de procedimiento f)
- g) ajuste del grado de reducción de la proporción de la masa de adsorción que contiene cobre, expresado como relación en peso de cobre metálico con respecto a la suma de cobre metálico y óxidos de cobre, calculado como CuO, a un valor de al menos el 45 % y como máximo el 75 % mediante el tratamiento con un agente de
- 40 reducción que reduce óxido de cobre y/o un agente de oxidación que oxida cobre.
10. Procedimiento para la fabricación de la masa de adsorción definida en la reivindicación 5, que comprende las siguientes etapas de procedimiento en el orden mencionado:
 - a) preparación de una solución de los componentes de la masa de adsorción y/o de compuestos de partida solubles;
 - 45 b) impregnación con esta solución de un soporte inerte preconformado;
 - c) secado del soporte impregnado; y
 - d) calcinación del soporte impregnado y secado;**caracterizado porque** comprende una etapa de procedimiento que se lleva a cabo después o al mismo tiempo que la etapa de procedimiento d)
- 50 e) ajuste del grado de reducción de la proporción de la masa de adsorción que contiene cobre, expresado como relación en peso de cobre metálico con respecto a la suma de cobre metálico y óxidos de cobre, calculado como CuO, a un valor de al menos el 45 % y como máximo el 75 % mediante el tratamiento con un agente de reducción que reduce óxido de cobre y/o un agente de oxidación que oxida cobre.

11. Procedimiento para la regeneración de la masa de adsorción definida en las reivindicaciones 1 a 5 según su uso para la eliminación adsorbtiva de monóxido de carbono a partir de corrientes de material que contienen monóxido de carbono, **caracterizado porque** se calienta la masa de absorción hasta una temperatura en el intervalo de 50 a 500 °C y/o se atraviesa con un gas una carga de la masa de absorción que va a regenerarse.