

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 386**

51 Int. Cl.:

C07C 7/148 (2006.01)

C07C 15/073 (2006.01)

C07C 9/15 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.05.2016 E 16172039 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 3252030**

54 Título: **Procedimiento para la purificación de hidrocarburos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.03.2019

73 Titular/es:

SCG CHEMICALS CO., LTD. (100.0%)
1 Siam Cement Road Bangsue sub-district
Bangsue District
Bangkok 10800, TH

72 Inventor/es:

KETCONG, ANAWAT y
KAMMAFOO, ALISA

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 703 386 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la purificación de hidrocarburos

5 **Sector de la presente invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación de una mezcla de hidrocarburos utilizando un adsorbente de óxidos metálicos mixtos.

10 **Antecedentes de la presente invención**

El etilbenceno es un compuesto de hidrocarburo con un elevado valor y utilización comercial. Principalmente se utiliza para producir estireno, que es un intermedio de la producción de poliestireno. El etilbenceno se puede obtener a partir de la reacción de alquilación entre benceno y etileno. Una forma alternativa para producir etilbenceno es recuperarlo de una mezcla de hidrocarburos que contiene etilbenceno que generalmente se produce como una corriente de subproductos de varios procedimientos petroquímicos. Sin embargo, el etilbenceno recuperado directamente de una mezcla de hidrocarburos es típicamente inferior al obtenido de la reacción de alquilación en términos de pureza que puede afectar de forma adversa a la utilización adicional de etilbenceno, especialmente en los procedimientos de conversión catalítica. Una posible fuente de impurezas que se encuentra en la corriente de etilbenceno recuperada es el disolvente orgánico que se pone en contacto con el etilbenceno en el procedimiento de destilación extractiva realizado en la mezcla de hidrocarburos para recuperar el etilbenceno. Se ha dado a conocer que varios disolventes orgánicos eran capaces de separar por extracción el etilbenceno de una mezcla de hidrocarburos, incluidos los compuestos aromáticos clorados.

25 Se han dado a conocer procedimientos para la separación selectiva de compuestos halogenados de una mezcla. Por ejemplo, el documento US 8.771.501 B2 da a conocer un procedimiento para la eliminación de compuestos de cloro de cortes de hidrocarburos que implican el contacto de los cortes de hidrocarburos con una primera masa que comprende paladio sobre alúmina y una segunda masa que comprende alúmina estimulada con metal alcalino o metal alcalinotérreo. El procedimiento debe llevarse a cabo en presencia de hidrógeno y a una temperatura relativamente alta.

Otro procedimiento se da a conocer en el documento EP 2017317 B1 que implica la adsorción selectiva de compuestos aromáticos halogenados utilizando una composición que comprende un compuesto de ciclodextrina modificado fijado sobre un vehículo sólido. El procedimiento se utilizó para la purificación de aceites aislantes, medios de calor, aceites lubricantes, plastificantes, pinturas y tintas. Se descubrió que el procedimiento requería un largo tiempo de contacto para lograr un buen nivel de purificación.

Un objetivo de la presente invención es dar a conocer un procedimiento para separar eficazmente las impurezas, en particular compuestos orgánicos halogenados, de una corriente de mezcla de hidrocarburos que puede superar los inconvenientes de la técnica anterior descrita anteriormente.

La presente invención da a conocer un procedimiento para la purificación de hidrocarburos que comprende poner en contacto una mezcla de hidrocarburos con un adsorbente de óxidos metálicos mixtos en el que el adsorbente de óxidos metálicos mixtos comprende, o consiste en:

- 45 a) un óxido de un primer metal que se selecciona de un metal en estado de oxidación +1, un metal en estado de oxidación +2, y mezclas de los mismos; y
- 50 b) un óxido de un segundo metal que se selecciona de un metal en estado de oxidación +3, un metal en estado de oxidación +4, y mezclas de los mismos.

El procedimiento de la presente invención es eficiente en cuanto a la purificación de una mezcla de hidrocarburos reduciendo la concentración de impurezas, en particular compuestos orgánicos halogenados, en la mezcla de hidrocarburos.

55 **Descripción breve de las figuras**

La figura 1 muestra los resultados de la concentración de 1,2,4-triclorobenceno en las corrientes de efluentes de los procedimientos de purificación de etilbenceno que utilizan varios adsorbentes.

La figura 2 muestra los resultados de la concentración de 1,2,4-triclorobenceno en las corrientes de efluentes de los procedimientos de purificación de hexano que utilizan varios adsorbentes.

65 **Descripción detallada de la presente invención**

El término "estado de oxidación" se utiliza según lo definido por la IUPAC.

En una realización preferente, la relación atómica del primer metal con respecto al segundo metal en el óxido metálico mixto está en el intervalo de 0,5:1 a 10:1, más preferentemente está en el intervalo de 1:1 a 6:1, y, aún más preferentemente, está en el intervalo de 2:1 a 5:1.

5 Preferentemente, el primer metal se selecciona de Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, y mezclas de los mismos, más preferentemente de Mg, Ca, Fe, Co, Ni, Cu y mezclas de los mismos, incluso más preferentemente de Mg, Fe, Ni y mezclas de los mismos, y, de la forma más preferente, de Mg, una mezcla de Mg y Fe, y una mezcla de Mg y Ni.

10 También preferentemente, el segundo metal se selecciona de Y, La, Ti, Zr, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Ga, In, Sn, y mezclas de los mismos, más preferentemente de Fe, Co, Ni, Cu, Al, Ga, y mezclas de los mismos, incluso más preferentemente de Al, y una mezcla de Fe y Al.

15 Como mínimo, uno del primer metal o el segundo metal comprende, preferentemente, un metal de transición seleccionado del grupo de Fe, Co, Ni, Cu y mezclas de los mismos. El metal de transición seleccionado de dicho grupo puede estar presente en el adsorbente de óxidos metálicos mixtos en cualquiera de los estados de oxidación +1, +2, +3 y/o +4.

20 En una realización en la que un metal de transición seleccionado de dicho grupo está presente en el adsorbente de óxidos metálicos mixtos en estado de oxidación +1 y/o +2, el metal de transición se cuenta como parte del primer metal. En esta realización, la relación atómica entre el metal de transición seleccionado de dicho grupo y con respecto al resto del primer metal está, preferentemente, en el intervalo de 0,001:1 a 1:1, más preferentemente de 0,01:1 a 0,5:1, y de la forma más preferente de 0,02:1 a 0,3:1.

25 En otra realización, que puede o no combinarse con la realización descrita en el párrafo anterior, cuando un metal de transición seleccionado de este grupo está presente en el adsorbente de óxidos metálicos mixtos en el estado de oxidación +3 y/o +4, el metal de transición se cuenta como parte del segundo metal. En esta realización, la relación atómica entre el metal de transición seleccionado de este grupo y el resto del segundo metal está, preferentemente, en el intervalo de 0,01:1 a 10:1, más preferentemente de 0,1:1 a 8:1 y, de la forma más preferente, de 0,2:1 a 6:1.

30 El adsorbente de óxidos metálicos mixtos de la presente invención se puede preparar mezclando todos los precursores del primer metal y el segundo metal juntos, seguidos de un tratamiento térmico. "Precursor" se refiere a cualquier compuesto de partida que contiene el metal deseado que se puede convertir a su forma de óxido mediante una condición de tratamiento térmico adecuado. La mezcla de precursores se puede producir en forma seca o húmeda. Cuando se mezclan en forma seca, los precursores pueden dar a conocerse convenientemente en forma de polvo. El polvo de los precursores se puede mezclar fácilmente mezclando físicamente en una mezcladora. Cuando se mezclan en forma húmeda, los precursores se pueden dar a conocer como solución y/o como suspensión. La mezcla obtenida se somete posteriormente a un tratamiento térmico. Como alternativa, los precursores pueden dar a conocerse en formas tanto secas como húmedas. Los precursores secos y húmedos se pueden combinar mediante cualquier procedimiento convencional de preparación con adsorbente heterogéneo sin limitación, incluidos impregnación, humedad incipiente, intercambio iónico u otros procedimientos conocidos en la técnica. La mezcla obtenida se somete, a continuación, a un tratamiento térmico para convertir los precursores en la forma de óxido del primer metal y el segundo metal.

45 En una realización preferente, se utiliza un hidróxido doble en capas como precursor de los metales tanto del primero como del segundo y, por lo tanto, el adsorbente de óxidos metálicos mixtos se obtiene sometiendo un hidróxido doble en capas que comprende el primer metal y el segundo metal a un tratamiento térmico.

50 El hidróxido doble en capas, también conocido como LDH, se refiere a una clase de material en capas que consiste estructuralmente en capas de hidróxido metálico mixto cargadas positivamente y aniones en equilibrio de carga intercalados y agua entre las capas de la estructura.

55 El hidróxido doble en capas para su utilización como el precursor del adsorbente de óxidos metálicos mixtos según la presente invención comprende, de forma apropiada, el primer metal y el segundo metal en la cantidad deseada en el adsorbente de óxidos metálicos mixtos resultante, tal como se ha descrito anteriormente.

60 El hidróxido doble en capas puede ser de origen natural o sintético. En una realización alternativa, el hidróxido doble en capas se modifica mediante un procedimiento de modificación antes de someterlo al tratamiento térmico, en el que el procedimiento de modificación comprende poner en contacto un hidróxido doble en capas humedecido con agua, como mínimo, con un disolvente, siendo el disolvente miscible con agua y teniendo, preferentemente, una polaridad del disolvente en el intervalo de 3,8 a 9. El procedimiento de modificación de hidróxido doble en capas se describe con detalle en la publicación de Patente número US2015/0238927A1 y WO2015/144778A1. El hidróxido doble en capas modificado resultante de este procedimiento de modificación tiene un área superficial aumentada del 34 al 11.000% y un volumen de poro aumentado del 11 al 150.000% en comparación con el hidróxido doble en capas original.

65

Preferentemente, para la presente invención, el hidróxido doble en capas que se utilizará como precursor del adsorbente de óxidos metálicos mixtos tiene un área superficial específica en el intervalo de 100 a 600 m²/g y, más preferentemente, de 150 a 500 m²/g.

5 El tratamiento térmico se refiere a cualquier tratamiento que implique someter el precursor a una condición y atmósfera que sea capaz de convertir, como mínimo, una parte del precursor seleccionado en el adsorbente de óxidos metálicos mixtos deseado.

10 En una realización específica, el adsorbente de óxidos metálicos mixtos se obtiene sometiendo un hidróxido doble en capas a un tratamiento térmico en el que el tratamiento térmico comprende poner en contacto el hidróxido doble en capas con una temperatura en el intervalo de 100 a 600°C, preferentemente de 350 a 550°C.

15 Preferentemente, el tratamiento térmico se lleva a cabo bajo una atmósfera que comprende, o consiste en, un gas seleccionado de un gas inerte, un gas oxidante y un gas reductor, más preferentemente seleccionado de nitrógeno, hidrógeno y oxígeno. El tratamiento térmico también puede llevarse a cabo, preferentemente, bajo una atmósfera que comprende, o consiste en, una mezcla de diferentes gases, tal como, por ejemplo, una mezcla que comprende o consiste en nitrógeno y oxígeno, tal como aire. La duración del tratamiento térmico no está limitada y generalmente varía con la temperatura utilizada, pero normalmente está dentro del intervalo de 1 a 48 horas, más preferentemente de 2 a 30 horas.

20 En una realización preferente, el adsorbente de óxidos metálicos mixtos de la presente invención tiene un volumen de poro en el intervalo de 0,1 a 3 cm³/g, más preferentemente de 0,3 a 2 cm³/g, aún más preferentemente de 0,4 a 1,8 cm³/g y, más preferentemente, de 0,5 a 1,6 cm³/g.

25 También es preferente que el adsorbente de óxidos metálicos mixtos de la presente invención tenga un área superficial en el intervalo de 50 a 600 m²/g, más preferentemente de 100 a 500 m²/g.

30 Además, preferentemente, el adsorbente de óxidos metálicos mixtos de la presente invención está en forma de polvo. Aún más, preferentemente, tiene un tamaño de partícula de 20 a 500 micrómetros, más preferentemente de 50 a 300 micrómetros. El tamaño de partícula del adsorbente se determina por tamizado y puede controlarse por este procedimiento o por cualquier otro procedimiento de control de tamaño de partícula disponible en la técnica.

35 El adsorbente de óxidos metálicos mixtos descrito anteriormente funciona eficientemente en forma de polvo y, por lo tanto, en una realización preferente está en forma de polvo. Sin embargo, puede tener diferentes formas y tamaños para que sea más apropiado para el modo de operación seleccionado. Por ejemplo, el adsorbente de óxidos metálicos mixtos puede formarse adecuadamente en forma de gránulo, esfera o extruido para el modo de operación de lecho fijo de descenso de presión bajo. En una realización específica, el óxido metálicos mixtos es una forma extruida con un diámetro en el intervalo de 0,1 a 10 mm, más preferentemente de 0,1 a 5 mm.

40 El adsorbente de óxidos metálicos mixtos utilizado en el procedimiento de la presente invención es capaz de adsorber selectivamente las impurezas, en particular los compuestos orgánicos halogenados, contenidas en una mezcla de hidrocarburos. Por lo tanto, se emplea de manera eficaz en un procedimiento de purificación de hidrocarburos que comprende poner en contacto una mezcla de hidrocarburos que, preferentemente, comprende compuestos orgánicos halogenados, con el adsorbente de óxidos metálicos mixtos.

45 El término "adsorción" se refiere a cualquier tipo de interacción que da como resultado la unión física o química de las impurezas, en particular compuestos orgánicos halogenados, al adsorbente. La interacción puede ser reversible o irreversible. Normalmente, el compuesto orgánico halogenado está unido física y reversiblemente al adsorbente.

50 Antes de entrar en contacto con la mezcla de hidrocarburos, el adsorbente de óxidos metálicos mixtos puede pretratarse para prepararlo para la adsorción. El tratamiento previo debe, como mínimo, conducir a la eliminación de la humedad y/u otras sustancias que puedan interferir con la función del adsorbente en el procedimiento de purificación de hidrocarburos. En general, el tratamiento previo implica poner en contacto el adsorbente de óxidos metálicos mixtos con un gas a una temperatura elevada. Preferentemente para la presente invención, el tratamiento previo comprende tratar el adsorbente de óxidos metálicos mixtos en una atmósfera de gas inerte u oxidante, preferentemente en una atmósfera que comprende, o consiste en, nitrógeno, una mezcla de nitrógeno y oxígeno, una mezcla de nitrógeno y aire, o aire. Preferentemente, la temperatura en la etapa de tratamiento previo está en el intervalo de 100 a 600°C, más preferentemente de 200 a 500°C, durante un período de 1 a 48 horas, más preferentemente de 2 a 12 horas.

60 La expresión "mezcla de hidrocarburos" se refiere a cualquier corriente de hidrocarburos, que comprende, preferentemente, o consiste en, hidrocarburos que contienen de 5 a 12 átomos de carbono, más preferentemente de 6 a 10 átomos de carbono. En una realización preferente, la mezcla de hidrocarburos comprende o consiste en hidrocarburos aromáticos que contienen de 6 a 10 átomos de carbono, tales como benceno, tolueno, etilbenceno, xileno y mezclas de los mismos.

65

La mezcla de hidrocarburos a purificar comprende impurezas y, preferentemente, comprende uno o más compuestos orgánicos halogenados como impurezas. La expresión "compuesto orgánico halogenado" se refiere a cualquier compuesto orgánico que contenga, como mínimo, un heteroátomo seleccionado entre flúor, cloro, bromo, yodo y astatina. En una realización, el compuesto orgánico halogenado es un compuesto aromático sustituido con uno o más átomos de halógeno, preferentemente, cloro. Los ejemplos del compuesto orgánico halogenado contenido en la mezcla de hidrocarburos de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a los mismos, policlorobenceno, policlorotolueno y mezclas de los mismos. Más específicamente, las impurezas contenidas en la mezcla de hidrocarburos a purificar comprenden, o consisten en, uno o una mezcla de los siguientes compuestos:
1,2,4-triclorobenceno, fluorobenceno, bromobenceno, 4-clorofenol, fluoreno, 1-bromobutano, tricloroetano y 1,2-dicloro-4-nitrobenceno.

La cantidad total de impurezas, preferentemente, compuestos orgánicos halogenados, contenidas en la mezcla de hidrocarburos no está limitada, sino que normalmente las impurezas, preferentemente los compuestos orgánicos halogenados, están presentes únicamente en una concentración baja. Normalmente, la mezcla de hidrocarburos comprende menos de 10 por ciento en peso, preferentemente menos de 5 por ciento en peso y, más preferentemente, menos de 1 por ciento en peso, de impurezas, preferentemente compuestos orgánicos halogenados.

Se descubrió que la adsorción de impurezas, en particular, compuestos orgánicos halogenados, por el adsorbente de óxidos metálicos mixtos puede tener lugar incluso cuando no se suministra energía adicional al sistema. Preferentemente, poner en contacto la mezcla de hidrocarburos a purificar con el adsorbente de óxido metálico mixto se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 20 a 150°C, más preferentemente 20 a 80°C.

Poner en contacto la mezcla de hidrocarburos que se va a purificar con el adsorbente de óxidos metálicos mixtos se puede llevar a cabo de varias maneras, sin limitación. Se pueden utilizar tanto procedimientos discontinuos como continuos. Normalmente, los procedimientos continuos son más adecuados para aplicaciones industriales. Más particularmente, es preferente un modo operativo de lecho fijo, especialmente con una dirección de flujo ascendente de la mezcla de hidrocarburos.

LHSV es una velocidad espacial por hora líquida. Es un valor que relaciona el caudal de líquido reactivo con el peso del adsorbente en el reactor. Se puede calcular mediante la siguiente ecuación.

$$\text{LHSV (h}^{-1}\text{)} = \frac{\text{caudal de alimentación } \left(\frac{\text{ml}}{\text{min}}\right) \times \text{densidad aparente del adsorbente } \left(\frac{\text{g}}{\text{ml}}\right) \times 60 \left(\frac{\text{min}}{\text{h}}\right)}{\text{Peso del adsorbente (g)}}$$

Preferentemente, poner en contacto el adsorbente de óxidos metálicos mixtos con la mezcla de hidrocarburos se lleva a cabo en un lecho fijo en condiciones de funcionamiento que permiten que la mezcla de hidrocarburos esté presente en la fase líquida. La LHSV está, preferentemente, en el intervalo de 0,01 a 15 h⁻¹, más preferentemente de 0,1 a 10 h⁻¹, incluso más preferentemente de 0,5 a 5 h⁻¹.

Después de haber estado en contacto con la mezcla de hidrocarburos, puede haber acumulaciones de hidrocarburos y/o coque depositados sobre la superficie del adsorbente de óxidos metálicos mixtos. La desactivación del adsorbente se puede observar al disminuir la eficiencia de adsorción del procedimiento. De forma ventajosa, el adsorbente desactivado puede regenerarse mediante técnicas conocidas para la regeneración del adsorbente con el fin de reanudar su eficiencia. Normalmente, el procedimiento de regeneración implica tratar el adsorbente desactivado a una temperatura elevada, preferentemente en una atmósfera oxidante, para eliminar, como mínimo, una parte de la acumulación de hidrocarburos y el coque. Preferentemente, la atmósfera oxidante comprende, o consiste en, oxígeno o una mezcla de gases que comprende, o consiste en, oxígeno y nitrógeno, tal como aire.

Preferentemente, en el procedimiento de la presente invención, el adsorbente de óxido metálico mixto, tal como se describe en el presente documento constituye, como mínimo, el 20% en peso del adsorbente total utilizado, más preferentemente constituye, como mínimo, el 50% en peso del adsorbente total utilizado, aún más preferentemente constituye, como mínimo, el 80% en peso del adsorbente total utilizado, aún más preferentemente constituye, como mínimo, el 90% en peso del adsorbente total utilizado y, de la forma más preferente, el adsorbente total utilizado en el procedimiento consiste en el óxido metálico mixto.

Ejemplos

Se pretende que los siguientes ejemplos sean solamente ilustrativos de la presente invención. No deben tomarse de ninguna manera como limitantes del alcance de la presente invención. Se pueden realizar numerosos cambios y modificaciones sin apartarse del alcance de la presente invención, tal como se da a conocer en las reivindicaciones adjuntas.

Procedimientos para medir el área superficial específica y el volumen de poro:

Las áreas superficiales específicas BET y los volúmenes de poro se midieron a partir de isothermas de la adsorción y desorción de N₂ a 77 K recolectadas de un analizador del área superficial y el tamaño de poro de Quantachrome Autosorb-6B. Antes de cada medición, las muestras de LDH se desgasificaron por primera vez durante la noche a 110 °C.

Procedimiento para determinar el tamaño de partícula:

El tamaño de las partículas cuando se menciona en el presente documento se determinó por tamizado.

Ejemplo 1

Se preparó un adsorbente mediante las siguientes etapas: Se disolvieron 15,3 gramos de Ni(NO₃)₂·6H₂O, 121,2 gramos de Mg(NO₃)₂·6H₂O y 65,6 gramos de Al(NO₃)₃·9H₂O en 700 ml de agua desionizada y, a continuación, se mezclaron con una solución base que contenía 37,1 gramos de Na₂CO₃ en 700 ml de agua desionizada en atmósfera de nitrógeno. El pH de la mezcla de solución se controló a 10 mediante la adición de NaOH. Después de ello, la mezcla de solución se envejeció durante 16 horas a temperatura ambiente. El hidróxido doble en capas precipitado de la mezcla de la solución se filtró y se lavó con agua hasta que el pH fue igual a 7. El hidróxido doble en capas se lavó y se dispersó en acetona durante 1 hora, se filtró y, a continuación, se secó a 65°C en un horno durante la noche. El hidróxido doble en capas obtenido se tamizó a un tamaño de partícula de 50 a 300 micrómetros.

A continuación, el hidróxido doble en capas se calcinó en aire a una temperatura de 500°C durante 24 horas. El adsorbente obtenido contenía óxidos de Ni (estado de oxidación +2), Mg (estado de oxidación +2) y Al (estado de oxidación +3), en el que una relación atómica de Ni:Mg:Al fue 0,3:2,7:1. El adsorbente obtenido, además, tenía un área superficial de 220 m²/g y un volumen de poro de 1,21 cm³/g.

Se empaquetaron 5 gramos del adsorbente en un reactor de tubo con un diámetro interno de ¾ pulgadas (1,9 x10⁻² m) y, a continuación, se pretrataron haciendo fluir gas nitrógeno a través del lecho adsorbente a una temperatura de 400°C durante 8 horas.

Después de enfriar el lecho adsorbente a temperatura ambiente y presión ambiente, se realizó una prueba de adsorción alimentando una mezcla de hidrocarburos que contenía aproximadamente 20 ppm en peso de 1,2,4-triclorobenceno en etilbenceno a través del lecho adsorbente a LHSV 0,8 h⁻¹. Los efluentes del reactor, recogidos cada 30 minutos o 1 hora, se analizaron mediante cromatografía de gases (GC) para verificar la concentración restante de 1,2,4-triclorobenceno.

El resultado de este experimento se muestra en la figura 1.

Ejemplo 2

Se preparó un adsorbente mediante las siguientes etapas: se disolvieron 179,5 gramos de Mg(NO₃)₂·6H₂O, 60,1 gramos de Fe(NO₃)₃·9 H₂O, y 9,8 gramos de Al(NO₃)₃·9 H₂O en 700 ml de agua desionizada y, a continuación, se mezclaron con una solución base que contenía 37,1 gramos de Na₂CO₃ en 700 ml de agua desionizada en atmósfera de nitrógeno. El pH de la mezcla de solución se controló a 10 mediante la adición de NaOH. Después de ello, la mezcla de la solución se envejeció durante 2 horas a temperatura ambiente y, a continuación, durante 10 horas en condiciones hidrotérmicas en autoclave a 110°C. El hidróxido doble en capas precipitado de la mezcla de la solución se filtró y se lavó con agua hasta que el pH es igual a 7. El hidróxido doble en capas se lavó y se dispersó en acetona durante 1 hora, se filtró y, a continuación, se secó a 65°C en un horno durante la noche. El hidróxido doble en capas obtenido se tamizó a un tamaño de partícula de 50 a 300 micrómetros. A continuación, el hidróxido doble en capas se calcinó en aire a una temperatura de 500°C durante 24 horas. El adsorbente obtenido contenía óxidos de Mg (estado de oxidación +2), Fe (estado de oxidación +3) y Al (estado de oxidación +3) en el que la proporción atómica de Mg: Fe:Al fue de 4:0,85:0,15. El adsorbente obtenido, además, tenía un área superficial de 220 m²/g y un volumen de poro de 1,27 cm³/g.

El adsorbente obtenido se trató previamente y se sometió a una prueba de adsorción, tal como se describe en el ejemplo 1. El resultado de este experimento se muestra en la figura 1.

Ejemplo 3

Se preparó un adsorbente mediante las siguientes etapas: se disolvieron 179,5 gramos de Mg(NO₃)₂·6H₂O, 24,7 gramos de Fe(NO₃)₃·9 H₂O, y 42,7 gramos de Al(NO₃)₃·9 H₂O en 700 ml de agua desionizada y, a continuación, se mezclaron con una solución base que contenía 37,1 gramos de Na₂CO₃ en 700 ml de agua desionizada en atmósfera de nitrógeno. El pH de la mezcla de solución se controló a 10 mediante la adición de NaOH. Después de ello, la mezcla de la solución se envejeció durante 2 horas a temperatura ambiente y, a continuación, durante 10 horas en condiciones hidrotérmicas en autoclave a 110°C. El hidróxido doble en capas precipitado de la mezcla de la solución se filtró y se lavó con agua hasta que el pH fue igual a 7. El hidróxido doble en capas se lavó y se dispersó en acetona durante 1 hora, se filtró y, a continuación, se secó a 65°C en un horno durante la noche. El hidróxido doble en capas obtenido se tamizó a un tamaño de partícula de 50 a 300 micrómetros. A continuación, el hidróxido

doble en capas se calcinó en aire a una temperatura de 500°C durante 8 horas. El adsorbente obtenido contenía óxidos de Mg (estado de oxidación +2), Fe (estado de oxidación +3) y Al (estado de oxidación +3) en el que la proporción atómica de Mg: Fe:Al fue de 4:0,35:0,65. El adsorbente obtenido, además, tenía un área superficial de 240 m²/g y un volumen de poro de 1,68 cm³/g.

5 El adsorbente obtenido se trató previamente y se sometió a una prueba de adsorción, tal como se describe en el ejemplo 1. El resultado de este experimento se muestra en la figura 1.

Ejemplo 4

10 Se preparó un adsorbente mediante las siguientes etapas: se disolvieron 179,5 gramos de Ni(NO₃)₂·6H₂O y 65,6 gramos de Al(NO₃)₃·9H₂O en 700 ml de agua desionizada y, a continuación, se mezclaron con una solución base que contenía 37,1 gramos de Na₂CO₃ en 700 ml de agua desionizada en atmósfera de nitrógeno. El pH de la mezcla de solución se controló a 10 mediante la adición de NaOH. Después de ello, la mezcla de solución se envejeció durante 16 horas a temperatura ambiente. El hidróxido doble en capas precipitado de la mezcla de la solución se filtró y se lavó con agua hasta que el pH fue igual a 7. El hidróxido doble en capas se lavó y se dispersó en acetona durante 1 hora, se filtró y, a continuación, se secó a 65°C en un horno durante la noche. El hidróxido doble en capas obtenido se tamizó a un tamaño de partícula de aproximadamente 1-2 milímetros. A continuación, el hidróxido doble en capas se calcinó en aire a una temperatura de 500°C durante 24 horas. El adsorbente obtenido contenía óxidos de Mg (estado de oxidación +2) y Al (estado de oxidación +3) en el que una relación atómica de Mg:Al era 4:1. El adsorbente obtenido, además, tenía un área superficial de 140 m²/g y un volumen de poro de 0,64 cm³/g.

20 El adsorbente obtenido se trató previamente y se sometió a una prueba de adsorción, tal como se describe en el ejemplo 1. El resultado de este experimento se muestra en la figura 1.

Ejemplo 5

25 Como adsorbente se utilizó KW-2000, que es hidrotalcita calcinada disponible comercialmente (LDH que comprende 3Mg:1Al y aniones de CO₃), calcinada a 500°C durante 24 horas de Kyowa Chemical Industry Co., Ltd., Japón. El adsorbente tenía un área superficial de 190 m²/g y un volumen de poro de 1,26 cm³/g. El adsorbente se trató previamente y se sometió a una prueba de adsorción, tal como se describe en el ejemplo 1. El resultado de este experimento se muestra en la figura 1.

Ejemplo 6 (Comparativo)

30 Como adsorbente se utilizó CLR-454, que es un tamiz molecular disponible comercialmente (SiO₂/Al₂O₃ (tamiz molecular) + Al₂O₃) de UOP. Tenía un área superficial de 270 m²/g y un volumen de poro de 0,33 cm³/g. El adsorbente se trató previamente y se sometió a una prueba de adsorción, tal como se describe en el ejemplo 1. El resultado de este experimento se muestra en la figura 1.

35 A partir de los resultados de los ejemplos anteriores se puede ver que el procedimiento de la presente invención (ejemplos 1, 2, 3, 4 y 5) puede reducir de forma eficaz la concentración de 1,2,4-triclorobenceno en etilbenceno y mostrar una buena estabilidad de adsorción muy por encima de 40 horas antes de alcanzar el avance de la adsorción. En contraste, un procedimiento que utiliza el adsorbente convencional del ejemplo comparativo 6 permite la reducción de la concentración de 1,2,4-triclorobenceno solo en un grado significativamente menor durante un período muy corto.

Ejemplo 7

40 Se preparó un adsorbente mediante las etapas descritas en el ejemplo 3.

45 El adsorbente se trató previamente haciendo fluir gas nitrógeno a través del lecho adsorbente a una temperatura de 400°C durante 8 horas. Después de enfriar el lecho adsorbente a temperatura ambiente y presión ambiente, se realizó una prueba de adsorción alimentando una mezcla de hidrocarburos que contenía aproximadamente 150 ppm en peso de 1,2,4-triclorobenceno en hexano a través del lecho adsorbente a LHSV 0,8 h⁻¹. Los efluentes del reactor, recogidos cada 30 minutos o 1 hora, se analizaron mediante cromatografía de gases (GC) para verificar la concentración restante de 1,2,4-triclorobenceno.

50 El resultado de este experimento se muestra en la figura 2.

Ejemplo 8 (Comparativo)

55 Se utilizó óxido de magnesio (MgO) como adsorbente. Tenía un área superficial de 32 m²/g y un volumen de poro de 0,16 cm³/g. El adsorbente se trató previamente y se sometió a una prueba de adsorción, tal como se describe en el ejemplo 7. El resultado de este experimento se muestra en la figura 2.

Ejemplo 9 (Comparativo)

- 5 Se utilizó dióxido de aluminio (Al_2O_3) como adsorbente. Tenía un área superficial de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poro de $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$. El adsorbente se trató previamente haciendo fluir gas nitrógeno a través del lecho adsorbente a una temperatura de 300°C durante 4 horas y, a continuación, se sometió a una prueba de adsorción, tal como se describe en el ejemplo 7. El resultado de este experimento se muestra en la figura 2.

Ejemplo 10 (Comparativo)

- 10 Se utilizó óxido de hierro (Fe_2O_3) como adsorbente. Tenía un área superficial de $8,7 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poro de $0,28 \text{ cm}^3/\text{g}$. El adsorbente se trató previamente haciendo fluir gas nitrógeno a través del lecho adsorbente a una temperatura de 400°C durante 4 horas y, a continuación, se sometió a una prueba de adsorción, tal como se describe en el ejemplo 7. El resultado de este experimento se muestra en la figura 2.
- 15 El procedimiento de la presente invención que utiliza el adsorbente del ejemplo 7 muestra una mejor eficiencia de purificación del hexano en comparación con el procedimiento comparativo que utiliza los adsorbentes del ejemplo 8, 9 y 10,

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la purificación de hidrocarburos que comprende poner en contacto una mezcla de hidrocarburos con un adsorbente de óxidos metálicos mixtos, en el que el adsorbente de óxidos metálicos mixtos comprende:
- 10 a) un óxido de un primer metal que se selecciona de un metal en estado de oxidación +1, un metal en estado de oxidación +2, y mezclas de los mismos; y
- 10 b) un óxido de un segundo metal que se selecciona de un metal en estado de oxidación +3, un metal en estado de oxidación +4, y mezclas de los mismos.
- 15 2. Procedimiento para la purificación de hidrocarburos, según la reivindicación 1, en el que la relación atómica del primer metal y el segundo metal está en el intervalo de 0,5:1 a 10:1.
3. Procedimiento para la purificación de hidrocarburos, según la reivindicación 1 o 2, en el que la mezcla de hidrocarburos a purificar comprende compuestos orgánicos halogenados.
- 20 4. Procedimiento para la purificación de hidrocarburos, según la reivindicación 3, en el que el compuesto orgánico halogenado se selecciona de policlorobenceno, policlorotolueno y mezclas de los mismos.
5. Procedimiento para la purificación de hidrocarburos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el primer metal se selecciona de Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd y mezclas de los mismos.
- 25 6. Procedimiento para la purificación de hidrocarburos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el segundo metal se selecciona de Y, La, Ti, Zr, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Ga, In, Sn, y mezclas de los mismos.
- 30 7. Procedimiento para la purificación de hidrocarburos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, como mínimo, uno del primer metal o el segundo metal comprende un metal de transición seleccionado de Fe, Co, Ni, Cu y mezclas de los mismos.
- 35 8. Procedimiento para la purificación de hidrocarburos, según la reivindicación 7, en el que el metal de transición está en estado de oxidación +1 y/o +2 y la relación atómica entre el metal de transición y el resto del primer metal está en el intervalo de 0,001:1 a 1:1.
- 40 9. Procedimiento para la purificación de hidrocarburos, según la reivindicación 7 u 8, en el que el metal de transición está en estado de oxidación +3 y/o +4 y la relación atómica entre el metal de transición y el resto del segundo metal está en el intervalo de 0,01:1 a 10:1.
- 45 10. Procedimiento para la purificación de hidrocarburos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el adsorbente de óxidos metálicos mixtos tiene un volumen de poro en el intervalo de 0,1 a 3 cm³/g.
11. Procedimiento para la purificación de hidrocarburos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el adsorbente de óxidos metálicos mixtos tiene un tamaño de partícula de 20 a 500 micrómetros.
- 50 12. Procedimiento para la purificación de hidrocarburos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el adsorbente de óxidos metálicos mixtos se obtiene sometiendo un hidróxido doble en capas que comprende el primer metal y el segundo metal a un tratamiento térmico.
13. Procedimiento para la purificación de hidrocarburos, según la reivindicación 12, en el que el hidróxido doble en capas tiene un área superficial específica en el intervalo de 100 a 600 m²/g.
- 55 14. Procedimiento para la purificación de hidrocarburos, según la reivindicación 12 o 13, en el que el tratamiento térmico comprende poner en contacto el hidróxido doble en capas con una temperatura en el intervalo de 100 a 600°C.
- 60 15. Procedimiento para la purificación de hidrocarburos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento comprende además el tratamiento previo del adsorbente de óxidos metálicos mixtos que comprende poner en contacto el adsorbente de óxidos metálicos mixtos con un gas inerte o una atmósfera de gas oxidante a una temperatura en el intervalo de 100 a 600°C.
16. Procedimiento para la purificación de hidrocarburos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla de hidrocarburos comprende un hidrocarburo que contiene de 5 a 12 átomos de carbono.
- 65 17. Procedimiento para la purificación de hidrocarburos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contacto de la mezcla de hidrocarburos con el adsorbente de óxidos metálicos mixto se lleva a cabo a una

temperatura en el intervalo de 20 a 150°C.

18. Procedimiento para la purificación de hidrocarburos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento comprende además la regeneración del adsorbente de óxidos metálicos mixtos.

5

19. Utilización de un adsorbente de óxidos metálicos mixtos, que comprende:

a) un óxido de un primer metal que se selecciona de un metal en estado de oxidación +1, un metal en estado de oxidación +2, y mezclas de los mismos; y

10 b) un óxido de un segundo metal que se selecciona de un metal en estado de oxidación +3, un metal en estado de oxidación +4, y mezclas de los mismos

para la purificación por adsorción de una mezcla de hidrocarburos.

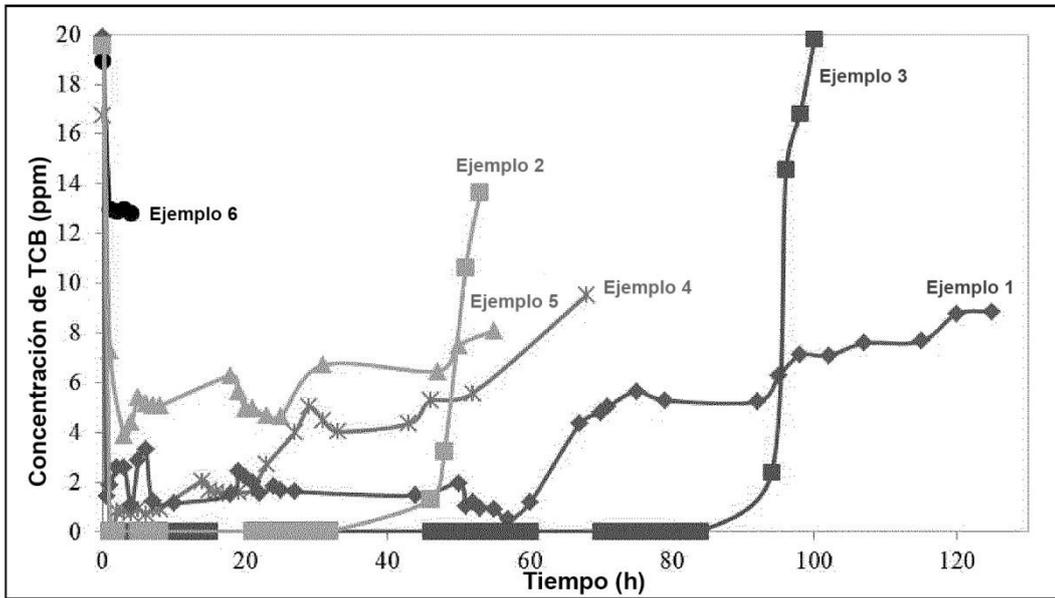


Figura 1

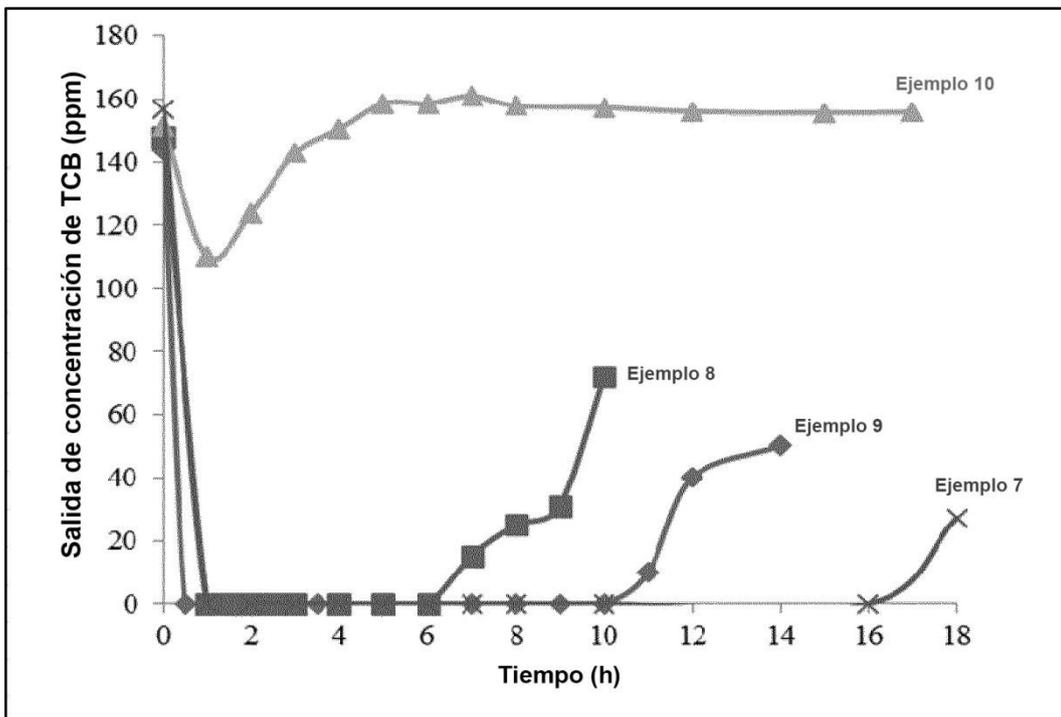


Figura 2