

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 724 324**

51 Int. Cl.:

C07C 7/13	(2006.01) C10G 57/00	(2006.01)
C10G 25/05	(2006.01) C10G 57/02	(2006.01)
C07C 11/08	(2006.01) C10G 67/06	(2006.01)
B01J 20/06	(2006.01)	
B01J 20/08	(2006.01)	
B01J 20/28	(2006.01)	
C10G 25/00	(2006.01)	
C10G 53/08	(2006.01)	
C10G 53/14	(2006.01)	
C10G 55/04	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.11.2014 PCT/EP2014/073763**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2015 WO15086228**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2014 E 14793560 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019 EP 3079809**

54 Título: **Purificación de corrientes de hidrocarburos líquidas por medio de sorbentes que contienen cobre**

30 Prioridad:
12.12.2013 DE 102013225724

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.09.2019

73 Titular/es:
**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:
**GEILEN, FRANK;
PEITZ, STEPHAN;
STOCHNIOL, GUIDO;
WINTERBERG, MARKUS;
MASCHMEYER, DIETRICH;
RIX, ARMIN y
VOGT, MATHIAS**

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 724 324 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

Purificación de corrientes de hidrocarburos líquidas por medio de sorbentes que contienen cobre

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la purificación de mezclas de hidrocarburos, en el que una mezcla de hidrocarburos contaminada que contiene hidrocarburos con de tres a ocho átomos de carbono se libera al menos parcialmente de impurezas mediante la puesta en contacto con un sorbente sólido, encontrándose la mezcla de hidrocarburos durante el contacto con el sorbente exclusivamente en estado líquido.
- 10 Los hidrocarburos son compuestos, que están compuestos exclusivamente por carbono e hidrógeno. La nomenclatura de los hidrocarburos se basa en el número de átomos de carbono contenidos por molécula de hidrocarburo. En un modo de escritura abreviado se usa frecuentemente el prefijo C_n, representando n dicho número.
- 15 Por consiguiente, los hidrocarburos C₄ son compuestos, que están compuestos exclusivamente por carbono e hidrógeno, ascendiendo el número de átomos de carbono por molécula a cuatro. Representantes importantes de los hidrocarburos C₄ son los alquenos y alcanos con cuatro átomos de carbono.
- 20 Las mezclas de hidrocarburos C₄ son materias primas de la química de los derivados del petróleo. Proceden, por ejemplo, de craqueadores de corriente (el denominado "C4 de craqueo"), de craqueadores catalíticos (el denominado "C4 de FCC" (FCC: "fluid catalytic cracking") o "C4 de DCC" (DCC "deep catalytic Cracking), de pirólisis ("C4 de pirólisis"), de procesos MTO o MTP (MTO: "methanol to olefins", MTP: methanol to propylene) o deshidrogenaciones de isobutano y n-butano. Los más extendidos son los hidrocarburos C₄ de craqueadores de corriente (C4 de craqueo) y de craqueadores catalíticos (C4 de FCC). Se tratan también mezclas de mezclas de C₄
- 25 de diferente origen, el denominado "corte de C₄". Con el propósito de reutilizar los componentes individuales, las mezclas de C₄ deben descomponerse en sus componentes de la manera más pura posible.

- El procesamiento de corrientes de C₄ de craqueadores de vapor o craqueadores catalíticos se describen en principio en K.-D. Wiese, F. Nierlich, DGMK-Tagungsbericht 2004-3, ISBN 3-936418-23-3. Una descripción detallada de todo el proceso se encuentra en el documento DE102008007081A1.
- 30

Los aspectos relevantes para esta invención del procesamiento de C₄ se esbozan brevemente a continuación.

- 35 Las mezclas de hidrocarburos C₄ técnicas de las fuentes descritas anteriormente contienen habitualmente además de compuestos saturados y monoinsaturados también compuestos poliinsaturados. Antes de poder aislar compuestos individuales de estas mezclas, con frecuencia es necesario eliminar otros compuestos de la manera más completa posible. Esto puede tener lugar mediante métodos físicos tales como, por ejemplo, destilación, destilación extractiva o extracción, pero también mediante una reacción química selectiva de los componentes que deben eliminarse. A este respecto tiene que prestarse especial atención a la eliminación lo más completa posible de
- 40 las impurezas contenidas en la mezcla de hidrocarburos C₄, tales como componentes que contienen oxígeno, nitrógeno y azufre, dado que estos pueden tener efectos negativos sobre las etapas de proceso individuales como venenos de catalizador. Mientras que estas impurezas están presentes normalmente en el C4 de craqueo solo en trazas, pueden estar presentes en las corrientes de C4 de FCC también en concentraciones mayores.
- 45 Las mezclas de hidrocarburos C₄ de craqueadores de vapor o craqueadores catalíticos fluidizados presentan normalmente los componentes principales expuestos en la tabla 0 (impurezas no representadas).

Componente	C4 de craqueo	C4 de FCC
	[% en peso]	[% en peso]
isobutano	1 - 3	20 - 40
n-butano	6 - 11	5 - 15
1-buteno	14 - 20	10 - 20
2-butenos	4 - 8	20 - 35
isobuteno	20 - 28	10 - 20
1,3-butadieno	40 - 45	menor de 1

Tabla 0: Composiciones típicas de C4 de craqueo y C4 de FCC

- 50 La composición de las materias primas puede fluctuar mucho según la procedencia del material. A los componentes de C₄ expuestos se suman además hidrocarburos con menos o más átomos de carbono, así como impurezas tales como mercaptanos, sulfuros, disulfuros, compuestos que contienen nitrógeno y oxígeno en cantidades reducidas.

El procesamiento de C4 de FCC puede tener lugar en una variante de tal manera que en primer lugar se reduzca la concentración del isobutano por medio de una etapa destilativa en una destilación hasta un valor de menos del 5% en peso, de manera especialmente preferible de menos del 3% en peso. Al mismo tiempo se eliminan o se minimizan los componentes de bajo punto de ebullición presentes en la mezcla (por ejemplo, hidrocarburos C₃, compuestos que contienen oxígeno, nitrógeno y azufre ligeros). En la etapa siguiente se eliminan en una columna todos los componentes de alto punto de ebullición (por ejemplo, hidrocarburos C₅, compuestos que contienen oxígeno, nitrógeno y azufre pesados) a través de la cola. En la siguiente etapa se elimina el isobuteno, por ejemplo, haciéndolo reaccionar con metanol para dar metil-terc-butil éter (MTBE) y eliminando este mediante destilación. Si debe obtenerse isobuteno puro, el metil-terc-butil éter puede disociarse a continuación de nuevo para dar isobuteno y metanol.

Para el procesamiento adicional de la mezcla de C₄ tienen que hacerse reaccionar los compuestos poliinsaturados que quedan todavía con ayuda de un proceso de hidrogenación selectiva para dar los compuestos monoinsaturados y saturados correspondientes. Ahora pueden separarse de manera destilativa 1-buteno y el isobutano que queda con una pureza suficiente y procesarse adicionalmente los 2-butenos que quedan y el n-butano. Con frecuencia se hacen reaccionar los 2-butenos mediante oligomerización, más concretamente mediante dimerización, para dar octenos. A este respecto se forma a partir de dos moléculas con en cada caso cuatro átomos de carbono una molécula con ocho átomos de carbono. Los octenos pueden hacerse reaccionar a continuación por medio de hidroformilación para dar alcoholes plastificantes de PVC. Los hidrocarburos C₄ saturados que quedan tras la reacción completa de las olefinas pueden usarse en particular como propelentes para aerosoles.

Por una oligomerización debe entenderse un proceso, en el que a partir de olefinas, tal como en particular a partir de propeno y butenos, se forman alquenos superiores con 6-20 átomos de carbono. A nivel industrial se emplea, por ejemplo, el proceso OCTOL[®] catalizador por níquel, que se describe más detalladamente en Hydrocarbon Process., Int. Ed. (1986) 65 (2. Sect.1), páginas 31 a 33 así como en los documento DE3914817, EP1029839 y DE102004018753.

Las corrientes de utilización usadas para las etapas de procedimiento individuales han alcanzado ya por regla general, debido a procesos anteriores en los que se eliminaron una y otra vez impurezas, un alto grado de pureza. Sin embargo, las impurezas que quedan pueden desactivar de manera reversible o también irreversible los catalizadores. Esta desactivación debe reducirse naturalmente a un mínimo por motivos económicos. Por tanto deben mantenerse alejados del catalizador tantos venenos de catalizador como sea posible mediante etapas de purificación adicionales.

Los diferentes venenos de catalizador presentes en las mezclas de C₄ técnicas actúan de una manera tóxica diferente. Así, los sistemas de catalizador o componentes de sistema ácidos, tales como cocatalizadores, sufren toxicidad casi exclusivamente por componentes que son en sí mismos básicos o al menos liberan bases mediante reacciones secundarias. Un ejemplo especialmente típico de tales sustancias es el acetonitrilo, que puede separarse como base muy débil comparativamente pesada mediante procesos de sorción. Sin embargo, produce toxicidad reversible a ácidos de Lewis fuertes. En presencia de trazas de agua hidroliza en este caso a través de acetamida para dar la base fuerte amoniaco, que entonces desactiva también ácidos de Brønsted mediante la formación de iones amonio. Un veneno de catalizador parcial lo representa también por lo demás siempre la propia agua, cuya acción es sin embargo por regla general reversible, siempre que no contribuya mediante reacciones adicionales a la formación de venenos de catalizador más fuertes. Para la oligomerización catalizada por níquel de butenos en el catalizador OCTOL[®], un contenido en agua de aproximadamente 5 ppm conduce ya a una desactivación medible. Sin embargo, el agua se suma por muchos sistemas a las olefinas y los alcoholes formados se oxidan mediante los sistemas de catalizador habituales a través de una hidrogenación por transferencia con la hidrogenación de otros componentes insaturados hasta que se alcanza el equilibrio termodinámico.

Los catalizadores de complejos metálicos también son sensibles a las sustancias básicas. A este respecto, la acción de toxicidad tiene lugar de manera primera en la mayoría de los casos a través de la desactivación del cocatalizador ácido.

Por el contrario, el componente de metal de los catalizadores es atacado de manera especialmente fuerte por componentes tales como el azufre en forma de determinados compuestos, que en determinadas circunstancias destruye de manera irreversible el hidruro de metal o el complejo metálico mediante la formación de sulfuros difícilmente solubles. Dado que los metales se encuentran por regla general en etapas de oxidación muy bajas, son especialmente eficaces los compuestos de azufre, que permiten que los metales se oxiden para dar una etapa de oxidación relativamente alta, tales como, por ejemplo, di- y polisulfuros. Es decir, diferentes compuestos de azufre pueden actuar en principio de manera totalmente diferente. Mientras que, por ejemplo, los disulfuros reaccionan de manera extremadamente buena de manera completa para dar tioéteres y azufre, que oxida entonces los hidruros de metal formando sulfuros, los propios tioéteres actúan de manera primaria en primer lugar al parecer solo como base de Lewis. Sin embargo, mediante procesos y reacciones por regla general ni siquiera conocidos en detalle con componentes traza adicionales del sistema conducen también en última instancia – aunque de manera esencialmente más lenta – a la formación de sulfuros de metal.

Es decir, según lo dicho anteriormente, para un funcionamiento lo más económico posible de una instalación para la descomposición de mezclas de hidrocarburos en sus componentes valiosos con ayuda de unidades de reacción catalíticas se plantea el objetivo de proteger los catalizadores de la manera más eficaz posible frente a venenos de catalizador y en particular compuestos de azufre. Esto es aplicable incluso más, cuanto más educto deba convertir específicamente el catalizador, es decir en especial a catalizadores heterogéneos tales como los del proceso OCTOL[®].

Los venenos que contienen azufre se eliminan en las corrientes de propeno y de buteno en cuestión por regla general mediante un lavado alcalino. A este respecto, el ácido sulfhídrico y los mercaptanos reaccionan especialmente bien. Por regla general, las soluciones de lavado alcalinas se regeneran mediante oxidación con aire.

Un procedimiento de lavado de este tipo se ofrece para su utilización industrial por la empresa UOP LLC con el nombre MEROX[®]. (G. A. Dziabis, "UOP MEROX PROCESS" En Robert Meyers, Handbook of Petroleum Refining Processes, 3ª edición, 2004 McGraw-Hill).

En el procedimiento MEROX[®] se oxidan los mercaptanos en la solución de lavado acuosa para dar di- y polisulfuros, que se separan como fase oleosa als. Sin embargo, una pequeña parte de estos di- y polisulfuros permanece disuelta o suspendida en la lejía alcalina acuosa, y a menudo tampoco se consigue mediante un lavado de esta fase acuosa con un aceite de lavado o similar, eliminar cuantitativamente este resto antes de la realimentación al lavado, de modo que aunque los mercaptanos se eliminan en su mayor parte, por otro lado se introducen pequeñas cantidades de di- y polisulfuros de nuevo en la corriente. Estos representan, tal como acaba de mencionarse, componentes de azufre que transforman los hidruros de metal esenciales para la reacción en sulfuros de metal difícilmente solubles y de ese modo desactivan el catalizador de manera irreversible. Normalmente, por ejemplo, las corrientes de C4 de FCC contienen aproximadamente de 100 a 200 ppm de azufre. Tras el lavado MEROX[®], este contenido se reduce entonces habitualmente hasta un valor de menos de 10 ppm, estando compuestos los compuestos de azufre entonces principalmente por dichos di- y polisulfuros, pero también por mercaptanos superiores.

En la práctica puede desviarse una parte de los venenos también mediante una disposición hábil de operaciones de separación tales como, por ejemplo, destilaciones, en fracciones, en las que ya no entran en contacto con catalizadores sensibles. Sin embargo, con frecuencia esto no es posible en la medida que parece deseable en cuando a la pureza de las corrientes, de modo que antes de los lechos de catalizador tienen que disponerse aguas arriba sorbentes para garantizar la pureza necesaria.

Los sorbentes son sustancias sólidas que pueden conseguir que a otra sustancia, el denominado sorbato, se una a los mismos, siempre que entren en contacto con el sorbato. La unión tiene lugar en la superficie del sorbente mediante efectos físicos y/o químicos. En este sentido, se diferencia entre la adsorción física y química. Dado que el modo de funcionamiento de un sorbente no siempre está indudablemente claro, en este caso se habla de un sorbente de acción neutra.

Desde el punto de vista técnico, los sorbentes pueden diferenciarse en general entre aquellos que pueden regenerarse y aquellos que transforman de manera irreversible o se unen químicamente a los venenos de catalizador.

Como sorbentes regenerables se utilizan con frecuencia tamices moleculares y zeolitas. Los sorbentes regenerables se unen a impurezas con una firmeza solo moderada. En el transcurso de la regeneración del sorbente se ajustan condiciones tales como, por ejemplo, temperaturas mayores temperaturas y presiones menores, en las que el sorbente libera de nuevo el sorbato. Esta propiedad conduce a una capacidad relativamente reducida hasta la saturación. Adicionalmente, a menudo se producen elevados costes de funcionamiento por la liberación y el aclarado del sorbente así como por la provisión y el desecho de los gases de regeneración o también las corrientes de líquido.

Por el contrario, los sorbentes irreversibles no se regeneran, sino que se desechan tras su saturación. Por tanto tienen que estar disponibles y poder desecharse de manera económica. Dado que los sorbentes irreversibles se unen químicamente al adsorbato, su penetrabilidad con respecto a las sustancias que deben adsorberse es menor que en el caso de los sorbentes regenerables. Por ello, los sorbentes irreversibles consiguen mejores grados de pureza que los sorbentes regenerables.

El documento EP 0 064 464 A1 describe masas de contacto, que pueden usarse en particular para la desulfuración de cargas de hidrocarburos. Las masas de contacto contienen óxido de cobre y se basan en un portador de alúmina o zeolita del tipo X o Y. Resulta preocupante el contenido obligatoriamente necesario de óxido de cadmio, dado que el cadmio se clasifica como cancerígeno. Las sustancias cancerígenas solo pueden manejarse y desecharse de manera compleja, de modo que en particular la utilización irreversible de tales masas de contacto no es rentable.

El documento EP 0 354 316 B1 describe la desulfuración fina libre de cadmio de mezclas de hidrocarburos C₄ líquidas de zeolitas que contienen cobre, plata y cinc. El intervalo de temperatura preferido se encuentra entre 50 y

130°C, la presión preferida a de 1 a 50 bar. La carga espacio/tiempo se indica con de 1 a 40 h⁻¹. Aunque el sorbente descrito en este caso no contiene nada de cadmio preocupante, este material tampoco es rentable debido a su alto contenido en plata de al menos el 2% en peso.

5 Turbeville *et al.* (W. Turbeville, N. Yap, "The chemistry of copper-containing sulfur adsorbents in the presence of mercaptans", *Catalysis Today*, vol. 116 (2006), páginas 519-525) describen adsorbentes que contienen cobre para la desulfuración de corrientes de hidrocarburos líquidas, en particular nafta. A este respecto, la desulfuración se realiza a temperaturas de 150°C o 190°C.

10 Especialmente susceptibles frente a los venenos de catalizador son los catalizadores de oligomerización que contienen níquel. Las mezclas de hidrocarburos con de dos a cuatro átomos de carbono sirven a menudo como sustrato para oligomerizaciones, tal como el proceso OCTOL[®]. Para eliminar eficazmente venenos de catalizador ha dado buen resultado conducir tales corrientes antes de la entrada en la oligomerización a través de un tamiz molecular. Así, por ejemplo, el documento EP0395857B1 describe un procedimiento genérico, en el que tiene lugar una desulfuración de propeno de refinería antes de su oligomerización en una zeolita X intercambiada con cobre a una temperatura de 120°C, una presión de 50 bar abs y una carga espacio/tiempo de 0,75 h⁻¹. En estas condiciones, el propeno es hipercrítico.

20 Dado que estos tamices moleculares sencillos están fácilmente disponibles y son inocuos desde el punto de vista sanitario, representan hoy en día en la práctica industrial el sorbente de elección para la desulfuración fina de mezclas de hidrocarburos C₃ a C₈. Dado que los tamices moleculares solo se unen físicamente a las impurezas, tales sorbentes pueden regenerarse. Sin embargo, su capacidad de sorción es menor en comparación con los sorbentes que actúan químicamente, de modo que con la desulfuración fina en zeolitas solo pueden conseguirse puridades moderadas.

25 En cuanto a este estado de la técnica, la invención se basa en el objetivo de indicar un procedimiento para la purificación de mezclas de hidrocarburos C₃ a C₈ líquidas, que se base en un sorbente fácilmente disponible, pero no cancerígeno, y que consiga mejores grados de pureza en comparación con los tamices moleculares convencionales.

30 A este respecto, el procedimiento debe presentar además las siguientes propiedades:

- 35 • el sorbente utilizado debe presentar una capacidad de unión lo más alta posible para compuestos que contienen azufre y eliminarlos de la manera más completa posible de la mezcla de hidrocarburos contaminada;
- el procedimiento debe generar pocos costes de funcionamiento, en particular debe poder hacerse funcionar sin el suministro permanente de sustancias de funcionamiento adicionales tales como, por ejemplo, hidrógeno;
- 40 • el sorbente debe poder utilizarse "directamente" sin un pretratamiento, tal como una hidrogenación u oxidación;
- el sorbente debe poder manejarse sin peligro, en particular no debe presentar ninguna propiedad pirofórica;
- 45 • en el sorbente no debe producirse una pérdida de materiales valiosos olefínicos debido a reacciones secundarias, tales como oligomerización, isomerización o hidrogenación.

50 Este objetivo se alcanza sorprendentemente porque como sorbentes se usan materiales sólidos de la siguiente composición:

- óxido de cobre: del 10 al 60% en peso (calculado como CuO);
- 55 • óxido de cinc: del 10 al 60% en peso (calculado como ZnO);
- óxido de aluminio: del 10 al 30% en peso (calculado como Al₂O₃);
- otras sustancias: del 0 al 5% en peso.

60 Por tanto, el objeto de la invención es un procedimiento para la purificación de mezclas de hidrocarburos, en el que una mezcla de hidrocarburos contaminada, que se encuentra exclusivamente en estado líquido, que contiene hidrocarburos con de tres a ocho átomos de carbono, mediante la puesta en contacto con un sorbente sólido de la siguiente composición, que suma el 100% en peso

- óxido de cobre: del 10 al 60% en peso (calculado como CuO);
- óxido de cinc: del 10 al 60% en peso (calculado como ZnO);
- 5 • óxido de aluminio: del 10 al 30% en peso (calculado como Al₂O₃);
- otras sustancias: del 0 al 5% en peso.

se libera al menos parcialmente de impurezas,

conteniendo la mezcla de hidrocarburos contaminada al menos una impureza de una de las siguientes clases de sustancias:

a) tioles de fórmula general R-SH

en la que R puede ser un resto alquilo, arilo, cicloalquilo o un alqueno, tratándose en el caso de R en particular de un resto metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo, ciclohexilo o butenilo;

b) disulfuros de fórmula general R-S-S-R',

en la que R y R' pueden ser restos alquilo, arilo, cicloalquilo o alqueno iguales o diferentes, tratándose en el caso de R y R' en particular de restos metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo, ciclohexilo o butenilo;

c) sulfuros de fórmula general R-S-R'

en la que R y R' pueden ser restos alquilo, arilo, cicloalquilo o alqueno iguales o diferentes, tratándose en el caso de R y R' en particular de restos metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo, ciclohexilo o butenilo;

d) heterociclos que contienen azufre sustituidos o no sustituidos, en particular tiofenos y/o tioantranos,

caracterizado

porque en el caso de las impurezas que deben eliminarse se trata de compuestos de azufre orgánicos de las clases de sustancias a), b), c) y d),

porque el contacto tiene lugar en las siguientes condiciones:

- temperatura de entre 30°C y 120°C;
- presión de entre 0,5 y 3,5 MPa;
- carga, espacio/tiempo (velocidad espacial horaria en peso – WHSV (*weight hour space velocity*)) de entre 0,5 h⁻¹ y 7 h⁻¹

y porque la mezcla de hidrocarburos contaminada cumple una de las siguientes especificaciones A, B, C o D, que suman en cada caso el 100% en peso, refiriéndose los porcentajes en peso indicados en cada caso al peso total de la mezcla de hidrocarburos contaminada:

Especificación A:

- isobutano del 20 al 40% en peso, preferiblemente del 30 al 37% en peso;
- n-butano del 5 al 18% en peso, preferiblemente del 8 al 10% en peso;
- 1-buteno del 5 al 15% en peso, preferiblemente del 12 al 14% en peso;
- isobuteno del 12 al 25% en peso, preferiblemente del 15 al 20% en peso;
- 2-butenos del 9 al 40% en peso, preferiblemente del 20 al 30% en peso;
- 1,3-butadieno del 0 al 3% en peso, preferiblemente del 0,5 al 0,8% en peso;
- agua del 0 al 1% en peso, preferiblemente menos del 0,1% en peso;

- impurezas, en particular hidrocarburos que contienen azufre de menos del 0,5% en peso, preferiblemente menos del 0,2% en peso;

Especificación B:

- 5
- isobutano del 0,6 al 8% en peso, preferiblemente del 1 al 7% en peso;
 - n-butano del 0,5 al 8% en peso, preferiblemente del 4 al 7% en peso;
- 10
- 1-buteno del 9 al 25% en peso, preferiblemente del 10 al 20% en peso;
 - isobuteno del 10 al 35% en peso, preferiblemente del 20 al 30% en peso;
- 15
- 2-butenos del 3 al 15% en peso, preferiblemente del 5 al 10% en peso;
 - 1,3-butadieno del 25 al 70% en peso, preferiblemente del 40 al 50% en peso;
 - agua del 0 al 1% en peso, preferiblemente menos del 0,5% en peso;
- 20
- impurezas, en particular hidrocarburos que contienen azufre de menos del 0,5% en peso, preferiblemente menos del 0,2% en peso;

Especificación C:

- 25
- isobutano del 0,6 al 8% en peso, preferiblemente del 1 al 7% en peso;
 - n-butano del 0,5 al 15% en peso, preferiblemente del 4 al 13% en peso;
- 30
- 1-buteno del 9 al 40% en peso, preferiblemente del 10 al 35% en peso;
 - isobuteno del 10 al 55% en peso, preferiblemente del 20 al 50% en peso;
 - 2-butenos del 3 al 25% en peso, preferiblemente del 5 al 20% en peso;
- 35
- 1,3-butadieno del 0 al 1% en peso, preferiblemente menos del 0,8% en peso;
 - agua del 0 al 1% en peso, preferiblemente menos del 0,5% en peso;
- 40
- impurezas, en particular hidrocarburos que contienen azufre de menos del 0,5% en peso, preferiblemente menos del 0,2% en peso;

Especificación D:

- 45
- n-butano del 10 al 30% en peso, preferiblemente del 25 al 30% en peso;
 - 1-buteno del 0,2 al 45% en peso, preferiblemente del 5 al 30% en peso;
 - 2-butenos del 35 al 85% en peso, preferiblemente del 50 al 75% en peso;
- 50
- agua del 0 al 1% en peso, preferiblemente menos del 0,1% en peso;
 - impurezas, en particular hidrocarburos que contienen azufre de menos del 0,5% en peso, preferiblemente menos del 0,1% en peso;

- 55
- realizándose el procedimiento para la purificación de mezclas de hidrocarburos a un contenido en hidrógeno de menos de 1 ppm en peso con respecto a la masa total de la mezcla de hidrocarburos contaminada.

Los sorbentes utilizados según la invención están disponibles comercialmente de manera sencilla, concretamente como catalizadores para la síntesis de metanol:

- 60
- En el campo de la síntesis de metanol han dado industrialmente buen resultado catalizadores de cobre/cinc/aluminio. La síntesis de metanol tiene lugar a partir de monóxido de carbono e hidrógeno o como reacción

secundaria a partir de dióxido de carbono e hidrógeno obteniendo adicionalmente agua. Es decir, ambas reacciones se realizan en presencia de del educto hidrógeno. En el caso de utilizar catalizadores de cobre/cinc/aluminio, la síntesis de metanol se realiza a temperaturas de entre 220°C y 230°C y una presión de aproximadamente 5 MPa (50 bar). En estas condiciones, los eductos y productos se encuentran en fase gaseosa.

Catalizadores de cobre/cinc/aluminio para la síntesis de metanol se describen múltiples veces en la bibliografía de patentes:

Así, el documento DE2846614C3 da a conocer un procedimiento para la producción de metanol a partir de una mezcla de gases de CO, CO₂ y H₂ a temperaturas de desde 200 hasta 350°C en presencia de un catalizador, que contiene el 38,3% de Cu, el 48,8% de Zn y el 12,9% de Al.

El documento DE1568864C3 indica que el gas de síntesis debe desulfurarse para la producción de metanol, dado que los catalizadores que contienen cobre pueden contaminarse fácilmente con azufre. El catalizador de cobre/cinc/aluminio descrito en este caso contiene más del 35% en peso de cobre, el contenido en cinc asciende a del 15 al 50% en peso. El contenido en aluminio se indica con del 4 al 20% en peso.

El documento EP0125689B2 describe un catalizador para la síntesis de metanol, que como sustancias que actúan catalíticamente contiene óxido de cobre y óxido de cinc, así como – como sustancia termoeestabilizadora – óxido de aluminio. En el estado no reducido, los precursores de catalizador producidos a modo de ejemplo presentan aproximadamente del 65 al 68% en peso de CuO, del 21 al 23% en peso de ZnO y del 10 al 12% en peso de Al₂O₃. La superficie específica asciende a de 100 a 130 g/m². La síntesis de metanol tiene lugar a 250°C y 50 bar.

Catalizadores de metanol similares con del 63 al 65% en peso de CuO, del 24 al 27% en peso de ZnO y del 10 al 11% en peso de Al₂O₃ se describen en el documento DE10160486A1.

Un catalizador con un contenido comparativamente reducido de cobre y alto de cinc (el 43,2% en peso de CuO, el 47,0% en peso de ZnO y el 10,2% en peso de Al₂O₃) se produjo en el documento US4279781. Sin embargo, su actividad catalítica en la síntesis de metanol se valoró más bien como mala.

Debido a la gran importancia industrial de la síntesis del producto químico básico metanol, no solo se describen catalizadores de cobre/cinc/aluminio en teoría en la bibliografía de patentes sino también están fácilmente disponibles comercialmente. Su desecho es comparativamente poco problemático, dado que no contiene sustancias cancerígenas. Por lo demás, el reciclaje de tales sorbentes es económicamente atractivo, dado que este material contiene mucho cobre valioso.

La invención se basa en parte en el conocimiento de que catalizadores de metanol disponibles comercialmente son adecuados para la purificación de corrientes de materias primas típicas de la química de derivados del petróleo. Concretamente se ha mostrado que tales catalizadores, cuando se utilizan como sorbentes, se ponen en contacto con mezclas de hidrocarburos líquidas, también sin el suministro de hidrógeno reaccionan bien con los compuestos de azufre. A este respecto, reaccionan especialmente rápido con mercaptanos.

Por tanto, la capacidad de uso reconocida según la invención de los catalizadores de metanol a base de CuO/ZnO/Al₂O₃ para la descontaminación de mezclas de hidrocarburos es sorprendente, porque la síntesis de metanol siempre tiene lugar en presencia de hidrógeno, al tiempo que el hidrógeno por regla general no está contenido de manera destacable en las corrientes de sustancias que deben descontaminarse. Así, las corrientes de C4 de craqueo y de C4 de FCC habituales en el mercado están libres de hidrógeno (< 1 ppm en peso). Es decir, la descontaminación de tales corrientes tiene lugar cas en ausencia de hidrógeno.

Por lo demás, el procesamiento de mezclas de hidrocarburos C₃ a C₈ tiene lugar por regla general en fase líquida, dado que los hidrocarburos con más de dos átomos de carbono se licúan con poco esfuerzo y entonces pueden procesarse con una alta intensidad de proceso. Entretanto, la síntesis de metanol tiene lugar exclusivamente en fase gaseosa. No era de esperar que materiales previstos para la catálisis en fase gaseosa fuesen también adecuados para la sorción en fase líquida.

Básicamente, cualquier catalizador de Cu/Zn/Al disponible comercialmente es adecuado como sorbente para la purificación de las mezclas de hidrocarburos C₃ a C₈. Sin embargo, preferiblemente se utilizan aquellos catalizadores, que presentan la siguiente composición:

- óxido de cobre: del 30 al 45% en peso (calculado como CuO);
- óxido de cinc: del 30 al 50% en peso (calculado como ZnO);
- óxido de aluminio: del 10 al 15% en peso (calculado como Al₂O₃);

- óxidos de metal adicionales: del 0 al 2% en peso;
- grafito: del 0 al 3% en peso;
- 5 • otras sustancias: del 0 al 1% en peso.

Como óxidos de metal adicionales se tienen en cuenta en este contexto, por ejemplo, óxidos de hierro u óxidos de magnesio. Óxidos de metales pesados, que como es sabido son peligrosos para la salud, tales como, por ejemplo, cadmio o plomo o cromo, no deben estar contenidos si es posible.

10 Cantidades menores de grafito o estearato de magnesio sirven como aglutinante para una mejor conformación del sorbente. Por "otras sustancias" deben entenderse en este contexto impurezas debidas a la producción del sorbente.

15 En cuanto a la conformación, el sorbente puede estar en forma de polvo o como granulado. Además, el sorbente puede estar comprimido en forma macroscópica, tal como, por ejemplo, en bolas, o en pelets o en anillos.

Para la producción del sorbente son adecuados básicamente todos los métodos técnicos, que conducen a un cuerpo sólido, que presente una solidez suficiente para la manipulación. Comprende esencialmente las dos etapas de trabajo:

20 y) proporcionar un material de soporte poroso de óxido de aluminio y/o grafito;

z) mezclar el material de soporte con óxido de cobre y óxido de cinc;

25 Pueden utilizarse polvos de óxido de cobre, polvos de carbonato de cobre o compuestos de cobre que comprenden hidróxido así como mezclas de los mismos. En el caso del cobre puede convertirse también un compuesto que contiene carbonato de cobre con ayuda de una disolución amoniacal total o parcialmente en una disolución de carbonato de cobre-tetramina, que sirve como material de utilización. Estas sustancias se mezclan correspondientemente a las razones de mezclado según la invención con óxido de cinc, carbonato de cinc o hidróxido de cinc así como un polvo que contiene Al_2O_3 . En lugar de Al_2O_3 puede utilizarse también parcialmente SiO_2 . Como polvos que contiene Al_2O_3 pueden utilizarse todas las modificaciones de Al_2O_3 así como también óxido de aluminio hidratado o hidroxíóxidos de aluminio así como hidróxido de aluminio. Los componentes sólidos individuales pueden mezclarse y homogeneizarse en mezcladoras, mezcladoras intensivas o amasadoras adecuadas. A este respecto es habitual llevar a cabo una humectación con agua desmineralizada. Tras un mezclado suficiente puede tener lugar cualquier conformación adecuada. Eventualmente es necesario un secado y/o una molienda total o parcial previa de la mezcla. Para la conformación pueden servir para este propósito, por ejemplo, extrusoras o prensas para comprimidos. También poder servir para este propósitos placas de peletización. En el caso de una formación de comprimidos se suministra a la mezcla a menudo un adyuvante de deslizamiento tal como grafito. En el caso de una extrusión se seleccionan a menudo otros aditivos orgánicos, que son adecuados para ajustar la plasticidad necesaria de la mezcla. A estos pertenecen, por ejemplo, sustancias celulósicas, poliéter, polietilenglicol y otros, que eventualmente también pueden servir como formadores de poros, cuando las sustancias se eliminan total o parcialmente mediante un tratamiento térmico, que sigue por regla general a la conformación. En el caso de una peletización en un plato de peletización correspondiente se consigue la aglomeración estructural mediante la adición lenta de una cantidad adecuada de agua.

45 El tratamiento térmico se realiza en una etapa o en etapas secuenciales. A este respecto, se eliminan porcentajes de agua o si no porcentajes orgánicos y a este respecto se aumenta por regla general la solidez mecánica del cuerpo conformado. Además se configuran las fases de óxidos necesarias, cuando los materiales precursores todavía no se encontraban en esta forma.

50 En otro tipo de producción se utilizan sales de nitrato en disolución acuosa o los compuestos oxídicos se disuelven total o parcialmente con ácido nítrico. En particular, en el caso de los compuestos de óxido de aluminio no se disuelve a menudo completamente sino que se modifica el material con ayuda del ácido, esta operación se denomina peptización. El péptido se mezcla entonces con los otros componentes disueltos tal como se describió anteriormente y se procesa para dar un cuerpo conformado. El templado conduce entonces a que a partir de los nitratos puedan formarse los respectivos óxidos, si la temperatura se seleccionó de manera adecuada.

60 El uso de soluciones salinas que contienen nitrato puede conducir también a que tenga que realizarse una reacción de precipitación, para llegar a una mezcla sólida. El ajuste de pH tiene lugar con soluciones de lejía sódica o de sosa. Ejemplos de este se encuentran en el documento US4535071.

Además es posible convertir soluciones salinas de nitrato por medio de secado por pulverización en una mezcla de productos oxidica como sólido. Por regla general siguen entonces una molienda y una conformación tal como se describió anteriormente. Un templado final, pero que también puede realizarse directamente tras el secado por

pulverización o la molienda de los componentes, lleva a cabo la descomposición de nitrato restante necesaria y convierte los componentes en los óxidos y solidifica el cuerpo conformado.

Puede prescindirse de la fabricación propia descrita anteriormente del sorbente puede mediante el uso de un catalizador de metanol disponible comercialmente. Son adecuados, por ejemplo, MegaMax[®] 700 y 800 de Clariant (anteriormente Süd-Chemie) y Haldor Topsoe's Mk-101 y Mk-121. Estos catalizadores se describen en Nitrogen + Syngas 290, noviembre-diciembre 2007, página 36.

A diferencia de la síntesis de metanol, el procedimiento de purificación según la invención se realiza en ausencia de hidrógeno. Naturalmente, una ausencia al 100% de hidrógeno no puede garantizarse en la técnica industrial. Por ello, por "ausencia de hidrógeno" debe entenderse un contenido en hidrógeno de menos de 1 ppm en peso con respecto a la masa total de la mezcla de hidrocarburos contaminada.

El sorbente se vierte preferiblemente como lecho de purificación directamente antes del catalizador que debe protegerse. Puede encontrarse en el mismo recipiente que el catalizador que debe protegerse (es decir en el reactor) o en un recipiente dispuesto por separado del mismo. Por tanto, la disposición del lecho de purificación en el reactor es posible porque no tiene que disiparse calor de reacción del sorbente o suministrarse al mismo. Según las circunstancias se prevén habitualmente tiempos de permanencia de entre 0,01 y 0,2 horas en el lecho de purificación, pero en caso necesario también más. Dado que el funcionamiento a temperatura elevada acelera la reacción y aumenta la capacidad de azufre, resulta ventajosa su disposición después de la mayoría de los precalentadores presentes. El mantenimiento de una determinada temperatura del sorbente es decisivo para su capacidad de purificación. Ensayos muestran que el contacto debe tener lugar por ello a temperaturas de entre 30°C y 120°C. La temperatura de contacto óptima se encuentra a aproximadamente 80°C. Dado que los catalizadores de metanol comerciales se utilizan a temperaturas claramente mayores, hay estabilidad de temperatura en estos intervalos. En el caso de que el catalizador que debe protegerse se haga funcionar a otra temperatura, el sorbente debe disponerse en un recipiente independiente, es decir fuera del reactor.

Es importante que la mezcla de hidrocarburos contaminada durante el contacto con el sorbente se encuentra exclusivamente en estado líquido. En el intervalo de temperatura indicado se garantiza esto mediante una presión de entre 0,5 y 3,5 MPa (de 5 a 35 bar). Sin embargo, en última instancia, la presión no es importante, siempre que los hidrocarburos se encuentren en estado líquido. La carga espacio/tiempo (velocidad espacial horaria en peso - WHSV) se selecciona entonces entre 0,5 y 7 h⁻¹. Esto significa que por kilogramo de sorbente se pasan entre 0,5 y 7 kilogramos por hora de mezcla de hidrocarburos contaminada por el lecho de purificación. El lecho de purificación está compuesto por una masa a granel del sorbente con una densidad aparente en el intervalo de desde 0,7 hasta 1,5 kg/m³, de manera preferible aproximadamente 1,15 kg/m³.

El sorbente se suministra habitualmente en un estado oxidado, que permite una manipulación a temperatura ambiente al aire. Tras llenar los reactores ya no tienen que activarse los sorbentes mediante una reducción posterior. Tampoco tras la utilización tiene que estabilizarse los sorbentes mediante oxidación con aire, de modo que pueden extraerse de manera sencilla del reactor.

Para conseguir una purificación especialmente eficaz y evitar interrupciones de funcionamiento mediante el cambio del sorbente, es recomendable utilizarse varios recipientes, que pueden conectarse en serie de manera renovable de tal manera que en la entrada siempre esté dispuesto el recipiente con la mayor carga y hacia la salida siempre el reactor con la menor carga. A este respecto, al menos un recipiente puede sacarse, sin interrumpir la corriente que debe purificarse, y lavarse y extraerse el material que se encuentra en el mismo, después tiene lugar de manera análoga el nuevo llenado.

El uso de material con una gran superficie de óxido de cobre resulta ventajoso, porque la velocidad de reacción de la adsorción y de la transformación se correlaciona con la misma y estos materiales también pueden presentar una mayor capacidad de sorción. Preferiblemente, el sorbente presenta una superficie de óxido de cobre de al menos 50 m²/g, preferiblemente 100 m²/g, con respecto a su contenido en óxido de cobre. Esto favorece la acción de sorción. La superficie se determina por sorción de nitrógeno.

En el sentido de la presente invención es importante que el sorbente no presente ninguna actividad catalítica esencial para la hidrogenación, eterificación, oligomerización o reacciones adicionales de olefinas. Dichas reacciones de los hidrocarburos deben tener lugar exclusivamente en los catalizadores previstos para ello, pero no en el lecho de purificación. Es decir, los catalizadores que deben protegerse se encuentran fuera del lecho de purificación, al menos en una masa a granel o en otros aparatos.

El procedimiento según la invención es adecuado para la purificación de todas las mezclas de hidrocarburos, en las que esté contenida una mezcla de hidrocarburos contaminada con de tres a ocho átomos de carbono. Como técnicamente relevantes deben considerarse, por ejemplo, propeno, n-butenos, n-pentenos, hexenos, neohexeno, etc. así como sus análogos saturados. De estos tienen la posición absolutamente más importante propano/propeno y los butanos/butenos.

El sorbente según la invención puede utilizarse de manera especialmente ventajosa para purificar corrientes de hidrocarburos C_4 típicos en un estado de procesamiento directamente antes de la conversión de los butenos contenidos en los mismos. Las "impurezas" comprenden, además de los compuestos que contienen azufre, también bases tales como, por ejemplo, aminas o nitrilos, que sin embargo se encuentra por debajo del límite de detección.

5 El procedimiento puede emplearse especialmente bien en tales mezclas, dado que elimina bien las impurezas que actúan como venenos para los catalizadores de oligomerización que contienen aluminio, silicio o níquel heterogéneos.

10 En el caso de las impurezas, que deben eliminarse según la invención de la mezcla de hidrocarburos contaminada, se trata de compuestos de azufre orgánicos, que en el procesamiento posterior de la mezcla de hidrocarburos actúan como veneno de catalizador. A los compuestos de azufre orgánicos, que son dañinos para el catalizador, que están contenidos en las corrientes de materias primas que pueden obtenerse habitualmente, pertenecen en particular:

- 15 a) tioles de fórmula general $R-SH$,
 b) disulfuros de fórmula general $R-S-S-R'$,
 20 c) sulfuros de fórmula general $R-S-R'$ y
 d) heterociclos que contienen azufre sustituidos o no sustituidos, tal como en particular tiofenos y/o tiolanos.

25 En las fórmulas estructuras indicadas anteriormente R y R' pueden ser restos alquilo, arilo, cicloalquilo o alqueno iguales o diferentes, tratándose en el caso de R y R' en particular de restos metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo, ciclohexilo o butenilo.

30 La ventaja especial del material de sorción utilizado según la invención consiste en que adsorbe químicamente las impurezas, concretamente en particular porque los tioles contenidos como impureza se retienen en la superficie del sorbente. Posibles disulfuros se convierten en el sorbente en un tiol y entonces se retienen. La sorción química provoca un grado de purificación especialmente alto, de modo que la mezcla de hidrocarburos se libera casi completamente de los tioles y disulfuros contenidos.

35 La sorción química de los venenos de catalizador es irreversible. Por este motivo, el sorbente utilizado según la invención no puede regenerarse. Esto significa que corrientes de hidrocarburos con muchas impurezas agotan rápidamente el sorbente, de modo que tiene que cambiarse. Por el interés del funcionamiento rentable del procedimiento de purificación el porcentaje en peso de las impurezas en la mezcla de hidrocarburos contaminada con respecto a su peso total debería ser menor del 0,2% en peso. De manera especialmente preferible, la mezcla de hidrocarburos contaminada contiene menos de 100 ppm en peso y de manera especialmente preferible menos de
 40 10 ppm en peso de impurezas, en cada caso calculado como azufre. En el caso de un grado de contaminación tan reducido el sorbente puede hacerse funcionar durante mucho tiempo y posibilita además una eliminación casi completa de los venenos de catalizador.

45 Ahora presentan las mezclas de materias primas que proceden de refinerías de petróleo contenidos en azufre de más del 0,2% en peso. Por este motivo es necesario purificar previamente la mezcla de materias primas en una etapa de purificación previa conectada aguas arriba de la purificación por sorción. En la etapa de purificación previa se purifica previamente la mezcla de materias primas con muchas impurezas obteniendo una mezcla de hidrocarburos, cuyo grado de contaminación se encuentra por debajo del 0,2% en peso.

50 Como etapa de purificación previa es adecuado en particular el lavado MEROX[®] descrito anteriormente o una tioeterificación, tal como se da a conocer en el documento DE102012212317A1 todavía no publicado en la fecha de solicitud.

55 La forma según la invención de la purificación es adecuada en particular para conectarse aguas abajo detrás de un lavado MEROX[®] como filtro de seguridad en la corriente.

60 Por filtro de seguridad debe entenderse en este contexto una segunda instancia de purificación, que está dispuesta detrás de una primera instancia de purificación y cuya función consiste en mantener alejadas de la primera instancia de purificación las cantidades residuales no captadas de los venenos de catalizador de manera definitiva de las etapas de reacción posteriores o en el caso de una alteración de funcionamiento en la primera instancia descartar un daño inmediato de las etapas de reacción posteriores.

65 Como primera instancia de purificación sirve preferiblemente un lavado MEROX[®], que separa por adelantado la mayoría de los venenos de catalizador en grandes cantidades. Únicamente los mercaptanos y disulfuros no captados por el lavado MEROX[®] se retienen entonces según la invención en el lecho de sorción. Para el caso de una alteración del funcionamiento en la instalación MEROX[®] el sorbente asume su función de purificación completa

y protege la oligomerización frente a daños irreversibles inmediatos. Dado que el filtro de seguridad en el estado de funcionamiento normal solo capta una cantidad reducida de adsorbato, puede diseñarse de una manera claramente menor desde el punto de vista capacitivo que un lavado MEROX[®]. De manera correspondientemente rápida se satura en el caso de una avería. El dimensionamiento adecuado del filtro de seguridad depende de cómo de rápida pueda derivarse la mezcla entrante.

Los tioéteres como sustancias comparativamente no reactivas prácticamente no se eliminan en los lavados MEROX[®]. Para evitar concentraciones demasiado grandes en la entrada en el lecho de sorción, se separan preferiblemente en un punto adecuado en el desarrollo del proceso antes del lecho de sorción como componentes de alto punto de ebullición en una destilación.

En combinación con una etapa de purificación previa, tal como un lavado MEROX[®], el sorbente descrito en el presente documento puede utilizarse sin dudas de manera irreversible. Por una utilización irreversible debe entenderse en este contexto que no tenga lugar ninguna regeneración inmediata, es decir recuperación del sorbente activo, en cuanto se desactive. Esto no excluye que el sorbente consumido se recicle, recuperando metalúrgicamente los metales contenidos en el mismo, tal como en particular el cobre. En el caso de un tratamiento metalúrgico de este tipo se pierde concretamente la composición original del sorbente, de modo que en este contexto no puede hablarse de una regeneración.

El procedimiento según la invención es adecuado básicamente para la desulfuración de corrientes de hidrocarburos con de tres a ocho átomos de carbono. Sin embargo, en este caso se usa para la descontaminación de corrientes C₄, que se producen como C₄ de craqueo o como C₄ de FCC o sus refinados correspondientes durante el refinado de petróleo. La mezcla de hidrocarburos contaminada cumple una de las siguientes especificaciones A, B, C o D, que suman en cada caso el 100% en peso, refiriéndose los porcentajes en peso indicados en cada caso al peso total de la mezcla de hidrocarburos contaminada.

Especificación A:

- isobutano del 20 al 40% en peso, preferiblemente del 30 al 37% en peso;
- n-butano del 5 al 18% en peso, preferiblemente del 8 al 10% en peso;
- 1-buteno del 5 al 15% en peso, preferiblemente del 12 al 14% en peso;
- isobuteno del 12 al 25% en peso, preferiblemente del 15 al 20% en peso;
- 2-butenos del 9 al 40% en peso, preferiblemente del 20 al 30% en peso;
- 1,3-butadieno del 0 al 3% en peso, preferiblemente del 0,5 al 0,8% en peso;
- agua del 0 al 1% en peso, preferiblemente menos del 0,1% en peso;
- impurezas, en particular hidrocarburos que contienen azufre de menos del 0,5% en peso, preferiblemente menos del 0,2% en peso;

Especificación B:

- isobutano del 0,6 al 8% en peso, preferiblemente del 1 al 7% en peso;
- n-butano del 0,5 al 8% en peso, preferiblemente del 4 al 7% en peso;
- 1-buteno del 9 al 25% en peso, preferiblemente del 10 al 20% en peso;
- isobuteno del 10 al 35% en peso, preferiblemente del 20 al 30% en peso;
- 2-butenos del 3 al 15% en peso, preferiblemente del 5 al 10% en peso;
- 1,3-butadieno del 25 al 70% en peso, preferiblemente del 40 al 50% en peso;
- agua del 0 al 1% en peso, preferiblemente menos del 0,5% en peso;
- impurezas, en particular hidrocarburos que contienen azufre de menos del 0,5% en peso, preferiblemente menos del 0,2% en peso.

Especificación C:

- 5 • isobutano del 0,6 al 8% en peso, preferiblemente del 1 al 7% en peso;
- n-butano del 0,5 al 15% en peso, preferiblemente del 4 al 13% en peso;
- 1-buteno del 9 al 40% en peso, preferiblemente del 10 al 35% en peso;
- 10 • isobuteno del 10 al 55% en peso, preferiblemente del 20 al 50% en peso;
- 2-butenos del 3 al 25% en peso, preferiblemente del 5 al 20% en peso;
- 15 • 1,3-butadieno del 0 al 1% en peso, preferiblemente menos del 0,8% en peso;
- agua del 0 al 1% en peso, preferiblemente menos del 0,5% en peso;
- impurezas, en particular hidrocarburos que contienen azufre de menos del 0,5% en peso, preferiblemente menos del 0,2% en peso.

Especificación D:

- n-butano del 10 al 30% en peso, preferiblemente del 25 al 30% en peso;
- 25 • 1-buteno del 0,2 al 45% en peso, preferiblemente del 5 al 30% en peso;
- 2-butenos del 35 al 85% en peso, preferiblemente del 50 al 75% en peso;
- 30 • agua del 0 al 1% en peso, preferiblemente menos del 0,1% en peso;
- impurezas, en particular hidrocarburos que contienen azufre de menos del 0,5% en peso, preferiblemente menos del 0,1% en peso.

35 A este respecto, la especificación A describe C4 de FCC típico, al tiempo que la especificación B describe C4 de craqueo típico. La especificación C describe un refinado I típico de C4 de craqueo. La especificación D describe finalmente un refinado III de FCC o CC4.

40 Tras haber liberado la mezcla de hidrocarburos contaminada según la invención de sus venenos de catalizador, puede tener lugar el procesamiento habitual de tales mezclas, sin tener que temer a este respecto un envenenamiento de los catalizadores utilizados aguas abajo. A las etapas de procesamiento típicas, que pueden seguir a la purificación descrita en el presente documento, pertenecen:

- a) extracción de 1,3-butadieno contenido en la mezcla de hidrocarburos;
- 45 b) hidrogenación selectiva de diolefinas y/o acetilenos contenidos en la mezcla de hidrocarburos para dar olefinas;
- c) oligomerización de olefinas contenidas en la mezcla de hidrocarburos para dar los oligómeros correspondientes;
- d) separación destilativa de 1-buteno y/o isobutano contenidos en la mezcla de hidrocarburos, en particular con el propósito de obtener 1-buteno y/o isobutano con alta pureza;
- 50 e) eliminación de isobuteno contenido en la mezcla de hidrocarburos mediante la transformación del isobuteno con agua para dar terc-butanol y/o con metanol para dar metil-terc-butil éter;
- 55 f) deshidrogenación de butanos contenidos en la mezcla de hidrocarburos para dar butenos;
- g) deshidrogenación oxidativa de butenos contenidos en la mezcla de hidrocarburos para dar butadieno;
- h) alquilación de n-buteno contenido en la mezcla de hidrocarburos con isobutano igualmente contenido;
- 60 i) oxidación de hidrocarburos con cuatro átomos de carbono contenidos en la mezcla de hidrocarburos para la producción de anhídrido del ácido maleico.

Naturalmente no tienen que realizarse todas las etapas de procesamiento a) a i) enumeradas, también pueden realizarse solo algunas. La secuencia enumerada tampoco es vinculante.

Además, algunas de las etapas de procesamiento enumeradas también pueden estar dispuestas antes de la purificación según la invención, siempre que no sean sensibles a los venenos de catalizador. Al menos una oligomerización catalizada por níquel debería protegerse con el sorbente según la invención, dado que los propios compuestos de azufre orgánicos envenenan en concentraciones mínimas los catalizadores de níquel.

Siempre que la mezcla de hidrocarburos utilizada también esté contaminada con agua, es recomendable liberar de agua la mezcla de hidrocarburos contaminada con agua antes de su entrada en el lecho de purificación, es decir secarla. La separación del agua tiene lugar por la siguiente motivación: dado que el agua disuelta de manera homogénea en la mezcla debilita algo la acción del sorbente, se seca la corriente preferiblemente antes de su entrada en el lecho de purificación, por ejemplo, mediante una destilación azeotrópica (destilación por secado).

La estructura esquemática de tales cadenas de valorización incluyendo la descontaminación según la invención se explicarán más detalladamente a continuación. A este respecto muestran esquemáticamente:

la Figura 1: la cadena de C₄ con desulfuración gruesa y fina dispuesta al principio;

la Figura 2: la cadena C₄ con purificación por sorción directamente antes de la oligomerización.

La Figura 1 muestra esquemáticamente una cadena para el procesamiento de mezclas de hidrocarburos C₄.

Una fuente de materias primas 0 proporciona una mezcla de materias primas 1, que contiene principalmente hidrocarburos con cuatro átomos de carbono (butenos y butanos). En el caso de la fuente de materias primas 0 puede tratarse, por ejemplo, de una refinería de petróleo. Dependiendo de si el craqueador trabaja de manera catalítica y fluida o se hace funcionar como craqueador a vapor, una mezcla de materias primas 1 obtenida a partir del mismo se denomina C₄ de FCC o C₄ de craqueo.

Como fuentes de materiales primas alternativas 0 o mezclas de materias primas 1 se tienen en cuenta también C₄ de procesos DCC (DCC: "deep catalytic cracking"), C₄ de pirólisis, C₄ de MTO ("methanol-to-olefins") o MTP ("methanol-to-propylene") o C₄ de deshidrogenaciones de n-butano.

Dado que las corrientes C₄ brutas pueden tener un contenido alto en azufre según su fuente 0, la mezcla de materias primas 1 se purifica previamente de manera gruesa en primer lugar en una etapa de purificación previa 2, separando componentes que contienen azufre 3 en grandes cantidades. En el caso de la etapa de purificación previa 2 puede tratarse, por ejemplo, de un lavado MEROX[®] o de una tioeterificación. Alternativamente, en este caso puede utilizarse también un sorbente reversible, que se regenera cíclicamente. Dado que sin embargo el rendimiento de separación de un lavado MEROX[®] o de una tioeterificación es claramente mayor, debe darse preferencia a estas etapas de purificación previa frente a una purificación gruesa por sorción.

De la etapa de purificación previa 2 se extrae entonces una mezcla de hidrocarburos 4, que siempre está todavía contaminada (grado de contaminación máx. del 0,2% en peso, preferiblemente por debajo de 100 ppm en peso). La mezcla de hidrocarburos contaminada 4 se pasa para la eliminación completa de los venenos de catalizador contenidos en la misma a un lecho de purificación 5. En el caso del lecho de purificación 5 se trata de una masa a granel de un sólido que contiene óxido de cobre, óxido de cinc y óxido de aluminio, el sorbente. El lecho de purificación 5 está contenido en un recipiente en sí conocido. Por el recipiente se hace pasar la mezcla de hidrocarburos contaminada líquida 4, de modo que el sorbente contenido en el mismo adsorbe químicamente las impurezas contenidas en la mezcla de hidrocarburos 4 y con ello las retiene en el lecho de purificación 5. De esta manera se obtiene una mezcla de hidrocarburos purificada 6, que está casi completamente liberada de venenos de catalizador.

De manera correspondiente a su composición de materiales valiosos tiene lugar ahora un procesamiento en sí conocido de los materiales valiosos contenidos en la mezcla de materias primas 1. Siempre que en el caso de la mezcla de materias primas 1 se trata de C₄ de craqueo, este presenta un alto contenido en butadieno 7, que se elimina de manera extractiva en una separación de butadieno 8.

Los restos del butadieno no extraído se hidrogenan selectivamente (no representado). Se obtiene el denominado "refinado I" 9.

El isobuteno 10 contenido en el refinado I se elimina en una separación de isobuteno 11. La separación de isobuteno 10 está compuesta por regla general por una síntesis de MTBE, en la que se hace reaccionar el isobuteno con metanol para dar metil-terc-butil éter (MTBE), y una disociación de MTBE posterior, en la que el MTBE se disocia de nuevo para dar isobuteno 10.

La mezcla liberada de isobuteno se denomina “refinado II” 12. El material valioso contenido en el mismo 1-buteno 13 se separa por destilación en una separación de 1-buteno 14. A este respecto se obtiene el denominado “refinado III” 15.

- 5 El refinado III 15 ya solo contiene como material valioso esencialmente solo los dos 2-butenos, que se convierten en una oligomerización 16 para dar olefinas C₈. El oligomerizado 17 se separa de manera destilativa y a continuación se procesa mediante hidroformilación e hidrogenación para dar alcoholes plastificantes (no representado).

- 10 La Figura 2 muestra una variante de la cadena de C₄, en la que el lecho de purificación 5 está dispuesto directamente antes de la oligomerización 17. Esto es apropiado en particular, cuando como etapa de purificación previa 2 se utiliza una tioeterificación, que trabaja en presencia de hidrógeno. El hidrógeno todavía es parcialmente necesario también después de la separación de butadieno 8, para hidrogenar selectivamente el butadieno no separado. Dado que como muy tarde en la separación de isobuteno 11 o en la separación de 1-buteno 14 se descarga el hidrógeno de la cadena de C₄, entonces tiene lugar la desulfuración fina en el lecho de purificación 5 en ausencia de hidrógeno.

- 20 Alternativamente, el lecho de purificación 5 también podría cargarse con refinado I 9. Se dispondría entonces después de la separación de butadieno 8 y antes de la separación de isobuteno 11 (no dibujado). Es resulta entonces ventajoso en particular cuando como mezcla de materias primas 1 se usa C₄ de craqueo, que según la especificación B contiene grandes cantidades de 1,3-butadieno. El 1,3-butadieno podría desactivar demasiado rápido el sorbente. Por ello, el lecho de purificación debería solicitarse en la medida de lo posible con una mezcla de hidrocarburos empobrecida en butadieno, es decir al menos con refinado I o con C₄ de FCC.

Ejemplos

- 25 **Primer ensayo: eliminación de etanotiol según la invención**

- 30 Como sorbente se utiliza un sólido adquirido de Clariant AG, que puede usarse como catalizador de metanol. El sorbente contiene aproximadamente el 42% en peso de CuO, aproximadamente el 44% en peso de ZnO, aproximadamente el 12% en peso de Al₂O₃ y aproximadamente el 2% en peso grafito y se encuentra en forma de comprimidos (5 x 3 mm). La superficie específica de óxido de cobre asciende, medida por medio de sorción de nitrógeno, a 100 m² por g de contenido en óxido de cobre.

- 35 En dos tubos de reacción con 1 cm de diámetro se llenan en cada caso 120 g de sorbente. La densidad aparente asciende a aproximadamente 1,2 kg/dm³. Los tubos llenos se conectan en serie, colocándose entre los tubos (descarga 1) y al final (descarga 2) en cada caso una válvula de toma de muestras. Los lechos de purificación se llevan mediante calentamiento de las paredes de tubo hasta una temperatura de 80°C y se hace pasar por los mismos a una presión de 24 bar una mezcla líquida, que contiene aproximadamente el 33% en peso de 1-buteno, aproximadamente el 23% en peso de trans-2-buteno, aproximadamente el 15% en peso de cis-2-buteno y aproximadamente el 27% en peso de n-butano. Como impureza, el material contiene de media 5,4 mg/kg de azufre principalmente en forma de etanotiol. La carga de los lechos de purificación asciende a 600 g/h, es decir el aporte de azufre a aproximadamente 3,2 mg/h.

- 45 El azufre se elimina como se muestra en los análisis ya en primer lugar en el primer lecho de purificación casi cuantitativamente de la mezcla. A partir de un tiempo de funcionamiento de 480 horas el contenido en azufre en la descarga 1 aumenta rápidamente. Esta alteración brusca corresponde a una cantidad de azufre retenida de aproximadamente 1,7 g o a una captación de azufre del lecho de purificación de aproximadamente el 1,4% en peso. La alteración tras el segundo lecho de purificación (descarga 2) tiene lugar tras aproximadamente 1200 horas. Los lechos de purificación han captado en este momento en total aproximadamente 3,9 g de azufre, correspondientemente a una captación media del 1,7% en peso con respecto al sorbente recién llenado.

Los valores de descarga de los componentes C₄ individuales permanecieron inalterados con respecto a los valores de alimentación correspondientes durante todo el tiempo de ensayo.

- 55 Tras el final de este ensayo se lavan los lechos con nitrógeno. El sorbente puede extraerse íntegro y con una solidez suficiente.

Los resultados del ensayo se exponen en la tabla 1.

- 60 **Tabla 1:** Resultados del ensayo 1

Contenido en S medio [% en peso] alimentación	Contenido en S medio [% en peso] descarga 1 hasta 480 h	Contenido en S medio [% en peso] descarga 2 hasta 1200 h	Disminución de S media [% en peso] en la descarga 2 con respecto a la alimentación hasta 1200 h
0,00054	0,00003	0,00002	96

Segundo ensayo: eliminación de metanotiol según la invención

El sorbente usado y la estructura del ensayo corresponden al primer ensayo.

- 5 De manera análoga al ensayo 1 se suministra como impureza 5 mg/kg de azufre principalmente en forma de metanotiol. La carga de los dos lechos de purificación, cuya cantidad de llenado asciende en cada caso a 28 g, se encuentra a 380 g/h, es decir el aporte de azufre a aproximadamente 1,9 mg/h. La temperatura de contacto se ajustó a 100°C.
- 10 El azufre se elimina como se muestra en los análisis ya en primer lugar en el primer lecho de purificación casi cuantitativamente de la mezcla. A partir de un tiempo de funcionamiento de aproximadamente 410 horas aumenta el contenido en azufre en la descarga 1. Esta alteración brusca corresponde a una cantidad de azufre retenida de aproximadamente 0,5 g o a una captación de azufre del sorbente de aproximadamente el 1,9% en peso. La alteración tras el segundo lecho de purificación (descarga 2) tiene lugar tras aproximadamente 720 horas.
- 15 Los lechos de purificación han captado en este momento en total aproximadamente 1,9 g de azufre, correspondientemente a una captación media del 1,7% en peso con respecto al sorbente recién llenado.

Los valores de descarga de los componentes C₄ individuales permanecieron inalterados con respecto a los valores de alimentación correspondientes durante todo el tiempo de ensayo.

- 20 Tras el final de este ensayo se lavan los lechos con nitrógeno. El sorbente puede extraerse íntegro y con una solidez suficiente.

Los resultados de ensayo se exponen en la tabla 2.

- 25 **Tabla 2:** Resultados del ensayo 2

Contenido en S medio [% en peso] alimentación	Contenido en S medio [% en peso] descarga 1 hasta 410 h	Contenido en S medio [% en peso] descarga 2 hasta 720 h	Disminución de S media [% en peso] en la descarga 2 con respecto a la alimentación hasta 720 h
0,00044	0,00004	0,00004	91

Tercer ensayo: eliminación de disulfuro de dietilo según la invención

- 30 El sorbente usado y la estructura del ensayo corresponden al primer y al segundo ensayo.

- De manera análoga al ensayo 1 se suministra como impureza 1 mg/kg de azufre principalmente en forma de disulfuro de dietilo. La carga de los lechos de purificación, que contienen en cada caso 28 g del sorbente, asciende a 360 g/h, es decir el aporte de azufre a aproximadamente 0,4 mg/h. La temperatura de funcionamiento asciende a 100°C.

- 40 El azufre se elimina como se muestra en los análisis ya en primer lugar en el primer lecho de purificación casi cuantitativamente de la mezcla. A partir de un tiempo de funcionamiento de 600 horas el contenido en azufre en la descarga 1 aumenta rápidamente. Esta alteración brusca corresponde a una cantidad de azufre retenida de aproximadamente 0,3 g o a una captación de azufre del sorbente de aproximadamente el 1,2% en peso. La alteración tras el segundo lecho de purificación (descarga 2) tiene lugar tras aproximadamente 1080 horas. Los lechos de purificación han captado en este momento en total aproximadamente 0,6 g de azufre, correspondientemente a una captación media del 1,2% en peso con respecto al sorbente recién llenado.

- 45 Los valores de descarga de los componentes C₄ individuales permanecieron inalterados con respecto a los valores de alimentación correspondientes durante todo el tiempo de ensayo.

- 50 Tras el final de este ensayo se lavan los lechos con nitrógeno. El sorbente puede extraerse íntegro y con una solidez suficiente.

Los resultados de ensayo se exponen en la tabla 3.

- 55 **Tabla 3:** Resultados del ensayo 3

Contenido en S medio [% en peso] alimentación	Contenido en S medio [% en peso] descarga 1 hasta 600 h	Contenido en S medio [% en peso] descarga 2 hasta 1080 h	Disminución de S media [% en peso] en la descarga 2 con respecto a la alimentación hasta 1080 h
0,00010	0,00001	0,00001	90

Cuarto ensayo: eliminación de disulfuro de dimetilo con ayuda de zeolitas (no según la invención)

Se produce un sorbente según el documento EP0354316. Se basa en una zeolita del tipo X y contiene únicamente el 10% en peso de Cu. Los dos tubos llenos con en cada caso 50 g del material se conectan en serie, colocándose entre los lechos de purificación (descarga 1) y al final (descarga 2) en cada caso una válvula de toma de muestras. Los lechos se llevan mediante calentamiento de las paredes de tubo hasta una temperatura de 120°C y se hace pasar por los mismos a una presión de 30 bar una mezcla líquida, que contiene aproximadamente el 33% en peso de 1-buteno, aproximadamente el 23% en peso de trans-2-buteno, aproximadamente el 15% en peso de cis-2-buteno y aproximadamente el 27% en peso de n-butano. Como impureza el material contiene de media 2,0 mg/kg de azufre principalmente en forma de disulfuro de dimetilo. La carga de los lechos de purificación asciende a 375 g/h, es decir el aporte de azufre a aproximadamente 0,75 mg/h.

El azufre se elimina como se muestra en los análisis ya en primer lugar en el primer reactor casi cuantitativamente de la mezcla. Sin embargo, a partir de un tiempo de funcionamiento de 48 horas aumenta rápidamente el contenido en azufre en la descarga 1. Esta alteración brusca corresponde a una cantidad de azufre adsorbida de solo aproximadamente 0,036 g o a una captación de azufre del sorbente de aproximadamente el 0,036% en peso. La alteración tras el segundo lecho de purificación (descarga 2) tiene lugar tras aproximadamente 96 horas. Los lechos de purificación han captado en este momento en total aproximadamente 0,07 g de azufre, correspondientemente a una captación media del 0,07% en peso con respecto al sorbente recién llenado.

Por tanto, con el material no según la invención puede conseguirse solo durante un tiempo muy breve una clara desulfuración, no siendo proporcional la utilización de material con el rendimiento de purificación.

Los resultados se exponen en la tabla 4.

Tabla 4: Resultados del ensayo 4

Contenido en S medio [% en peso] alimentación	Contenido en S medio [% en peso] descarga 1 hasta 48 h	Contenido en S medio [% en peso] descarga 2 hasta 96 h	Disminución de S media [% en peso] en la descarga 2 con respecto a la alimentación hasta 96 h
0,00020	0,000005	0,000005	97

CONCLUSIÓN: Los ensayos demuestran que el sorbente utilizado según la invención presenta las siguientes propiedades:

- se une al azufre de los compuestos de azufre casi completamente;
- no necesita ninguna activación en la corriente de hidrógeno y por lo demás tampoco ninguna sustancia de funcionamiento adicional;
- no necesita ninguna corriente de purificación y de desorción periódica, dado que se trata de un sorbente irreversible;
- puede alojarse en un recipiente sencillo, por el que se hace pasar de manera sencilla la mezcla, preferiblemente a una temperatura ligeramente elevada, tal como es necesario normalmente a menudo de por sí para la alimentación de los siguientes reactores;
- prácticamente no provoca ninguna reacción secundaria de las olefinas, tales como oligomerización, isomerización e hidrogenación y con ello tampoco ninguna pérdida;
- no libera ninguna sustancias en concentraciones que tenga influencia alguna sobre las etapas de procesamiento siguientes;
- en vista de las concentraciones de azufre típicas de menos de 5 ppmw y una capacidad de al menos el 1% en peso de azufre está en funcionamiento durante una larga vida útil de manera muy económica, también aunque no pueda regenerarse directamente, sino tras el agotamiento de la capacidad solo pueda suministrarse ya a una revalorización de las materias primas;
- puede manipularse y desecharse sin peligro, dado que no se clasifica como cancerígeno ni muestra propiedades pirofóricas.

Lista de números de referencia

0 fuente de materias primas

	1	mezcla de materias primas
	2	etapa de purificación previa
5	3	componentes que contienen azufre
	4	mezcla de hidrocarburos contaminada
10	5	lecho de purificación
	6	mezcla de hidrocarburos purificada
	7	butadieno
15	8	separación de butadieno
	9	refinado I
20	10	isobuteno
	11	separación de isobuteno (síntesis de MTBE/disociación de MTBE)
	12	refinado II
25	13	1-buteno
	14	separación de 1-buteno
30	15	refinado III
	16	oligomerización
35	17	oligomerizado

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la purificación de mezclas de hidrocarburos, en el que una mezcla de hidrocarburos contaminada que contiene hidrocarburos con de tres a ocho átomos de carbono mediante la puesta en contacto con un sorbente sólido se libera al menos parcialmente de impurezas, encontrándose la mezcla de hidrocarburos durante el contacto con el sorbente exclusivamente en estado líquido,

presentando el sorbente la siguiente composición, que suma el 100% en peso:

- óxido de cobre: del 10 al 60% en peso (calculado como CuO);
- óxido de cinc: del 10 al 60% en peso (calculado como ZnO);
- óxido de aluminio: del 10 al 30% en peso (calculado como Al₂O₃);
- otras sustancias: del 0 al 5% en peso;

y conteniendo

la mezcla de hidrocarburos contaminada al menos una impureza de una de las siguientes clases de sustancias:

a) tioles de fórmula general R-SH

en la que R puede ser un resto alquilo, arilo, cicloalquilo o uno alqueno, tratándose en el caso de R en particular de un resto metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo, ciclohexilo o butenilo;

b) disulfuros de fórmula general R-S-S-R',

en la que R y R' pueden ser restos alquilo, arilo, cicloalquilo o alqueno iguales o diferentes, tratándose en el caso de R y R' en particular de restos metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo, ciclohexilo o butenilo;

c) sulfuros de fórmula general R-S-R'

en la que R y R' pueden ser restos alquilo, arilo, cicloalquilo o alqueno iguales o diferentes, tratándose en el caso de R y R' en particular de restos metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo, ciclohexilo o butenilo;

d) heterociclos que contienen azufre sustituidos o no sustituidos, en particular tiofenos y/o tiolanos,

caracterizado

porque en el caso de las impurezas que deben eliminarse se trata de compuestos de azufre orgánicos de las clases de sustancias a), b), c) y d),

porque el contacto tiene lugar en las siguientes condiciones:

- temperatura de entre 30°C y 120°C;
- presión de entre 0,5 y 3,5 MPa;
- carga espacio/tiempo (velocidad espacial horaria en peso - WHSV) de entre 0,5 h⁻¹ y 7 h⁻¹

y porque la mezcla de hidrocarburos contaminada cumple una de las siguientes especificaciones A, B, C o D, que suman en cada caso el 100% en peso, refiriéndose los porcentajes en peso indicados en cada caso al peso total de la mezcla de hidrocarburos contaminada:

Especificación A:

- isobutano del 20 al 40% en peso, preferiblemente del 30 al 37% en peso;
- n-butano del 5 al 18% en peso, preferiblemente del 8 al 10% en peso;
- 1-buteno del 5 al 15% en peso, preferiblemente del 12 al 14% en peso;
- isobuteno del 12 al 25% en peso, preferiblemente del 15 al 20% en peso;
- 2-butenos del 9 al 40% en peso, preferiblemente del 20 al 30% en peso;

- 1,3-butadieno del 0 al 3% en peso, preferiblemente del 0,5 al 0,8% en peso;

5 • agua del 0 al 1% en peso, preferiblemente menos del 0,1% en peso;

- impurezas, en particular hidrocarburos que contienen azufre de menos del 0,5% en peso, preferiblemente menos del 0,2% en peso;

Especificación B:

10 • isobutano del 0,6 al 8% en peso, preferiblemente del 1 al 7% en peso;

- n-butano del 0,5 al 8% en peso, preferiblemente del 4 al 7% en peso;

15 • 1-buteno del 9 al 25% en peso, preferiblemente del 10 al 20% en peso;

- isobuteno del 10 al 35% en peso, preferiblemente del 20 al 30% en peso;

20 • 2-butenos del 3 al 15% en peso, preferiblemente del 5 al 10% en peso;

- 1,3-butadieno del 25 al 70% en peso, preferiblemente del 40 al 50% en peso;

- agua del 0 al 1% en peso, preferiblemente menos del 0,5% en peso;

25 • impurezas, en particular hidrocarburos que contienen azufre de menos del 0,5% en peso, preferiblemente menos del 0,2% en peso;

Especificación C:

30 • isobutano del 0,6 al 8% en peso, preferiblemente del 1 al 7% en peso;

- n-butano del 0,5 al 15% en peso, preferiblemente del 4 al 13% en peso;

35 • 1-buteno del 9 al 40% en peso, preferiblemente del 10 al 35% en peso;

- isobuteno del 10 al 55% en peso, preferiblemente del 20 al 50% en peso;

- 2-butenos del 3 al 25% en peso, preferiblemente del 5 al 20% en peso;

40 • 1,3-butadieno del 0 al 1% en peso, preferiblemente menos del 0,8% en peso;

- agua del 0 al 1% en peso, preferiblemente menos del 0,5% en peso;

45 • impurezas, en particular hidrocarburos que contienen azufre de menos del 0,5% en peso, preferiblemente menos del 0,2% en peso;

Especificación D:

50 • n-butano del 10 al 30% en peso, preferiblemente del 25 al 30% en peso;

- 1-buteno del 0,2 al 45% en peso, preferiblemente del 5 al 30% en peso;

- 2-butenos del 35 al 85% en peso, preferiblemente del 50 al 75% en peso;

55 • agua del 0 al 1% en peso, preferiblemente menos del 0,1% en peso;

- impurezas, en particular hidrocarburos que contienen azufre de menos del 0,5% en peso, preferiblemente menos del 0,1% en peso;

60 realizándose el procedimiento para la purificación de mezclas de hidrocarburos a un contenido en hidrógeno de menos de 1 ppm en peso con respecto a la masa total de la mezcla de hidrocarburos contaminada.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,

65 caracterizado

porque el sorbente presenta la siguiente composición, que suma el 100% en peso:

- óxido de cobre: del 30 al 45% en peso (calculado como CuO);
- 5 • óxido de cinc: del 30 al 50% en peso (calculado como ZnO);
- óxido de aluminio: del 10 al 15% en peso (calculado como Al₂O₃);
- óxidos de metal adicionales: del 0 al 2% en peso;
- 10 • grafito: del 0 al 3% en peso;
- otras sustancias: del 0 al 1% en peso.

15 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado

20 porque el porcentaje en peso de las impurezas en la mezcla de hidrocarburos contaminada con respecto a su peso total es menor del 0,2% en peso; de manera especialmente preferible, porque se encuentra por debajo de 100 ppm en peso y de manera muy especialmente preferible, porque se encuentra por debajo de 10 ppm en peso.

25 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado

30 porque la mezcla de hidrocarburos contaminada se obtiene a partir de una etapa de purificación previa, que purifica previamente una mezcla de materias primas con muchas impurezas obteniendo la mezcla de hidrocarburos contaminada.

35 5.- Procedimiento según la reivindicación 4,
caracterizado

porque el sorbente se utiliza de manera irreversible.

40 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado

porque la mezcla de hidrocarburos liberada al menos parcialmente de impurezas se somete a al menos una de las etapas de procesamiento enumeradas a continuación:

- 45 a) extracción de 1,3-butadieno contenido en la mezcla de hidrocarburos;
- b) hidrogenación selectiva de diolefinas y/o acetilenos contenidos en la mezcla de hidrocarburos para dar olefinas;
- c) oligomerización de olefinas contenidas en la mezcla de hidrocarburos para dar los oligómeros correspondientes;
- 50 d) separación destilativa de 1-buteno y/o isobutano contenidos en la mezcla de hidrocarburos, en particular con el propósito de obtener 1-buteno y/o isobutano con alta pureza;
- e) eliminación de isobuteno contenido en la mezcla de hidrocarburos mediante la transformación del isobuteno con agua para dar terc-butanol y/o con metanol para dar metil-terc-butil éter;
- 55 f) deshidrogenación de butanos contenidos en la mezcla de hidrocarburos para dar butenos;
- g) deshidrogenación oxidativa de butenos contenidos en la mezcla de hidrocarburos para dar butadieno;
- 60 h) alquilación de n-buteno contenido en la mezcla de hidrocarburos con isobutano igualmente contenido;
- i) oxidación de hidrocarburos con cuatro átomos de carbono contenidos en la mezcla de hidrocarburos para la producción de anhídrido del ácido maleico.

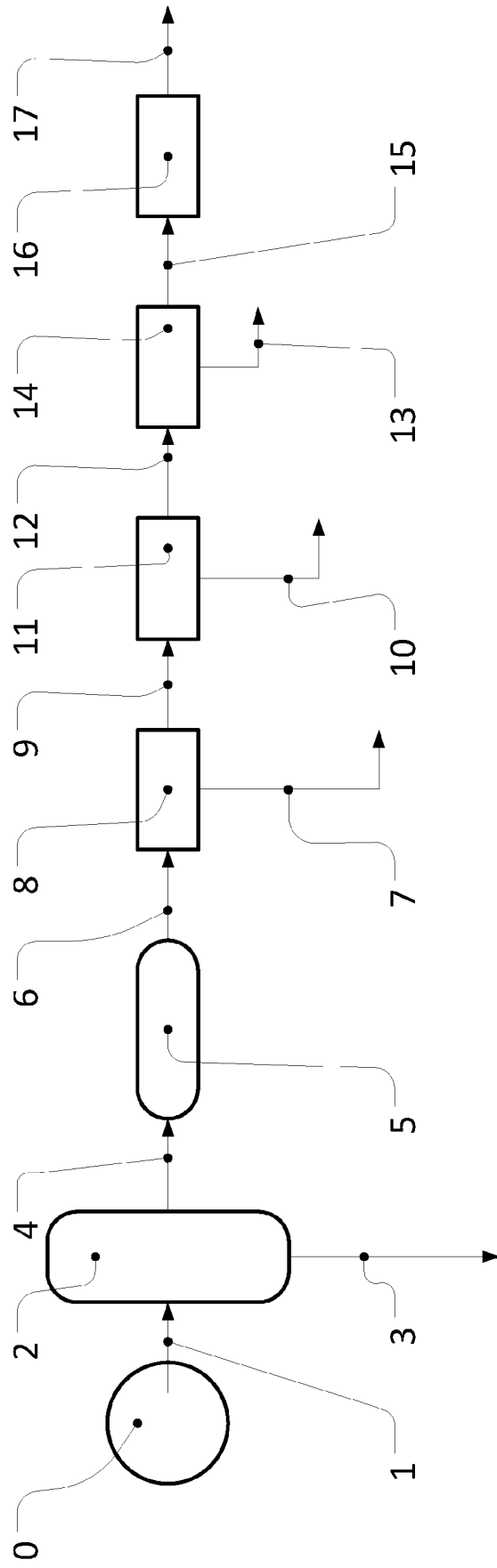


Fig. 1

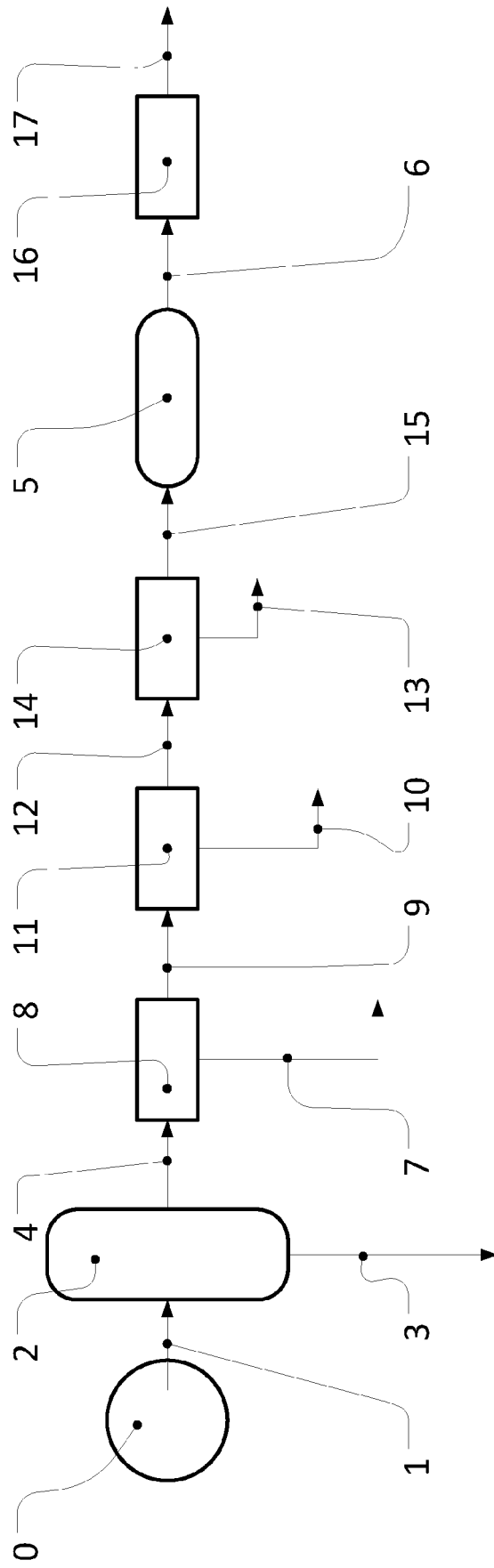


Fig. 2