

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 029**

51 Int. Cl.:

B01J 20/18 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

C10G 25/05 (2006.01)

B01D 53/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.06.2008 PCT/FR2008/000852**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.01.2009 WO09010666**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2008 E 08826442 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 2175985**

54 Título: **Purificación de un corte olefínico por adsorción sobre cogránulos de alúmina-faujasita**

30 Prioridad:

06.07.2007 FR 0704940

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

28.01.2020

73 Titular/es:

**IFP ENERGIES NOUVELLES (100.0%)
1 & 4 avenue de Bois-Préau
92500 Rueil-Malmaison, FR**

72 Inventor/es:

**DUCREUX, OLIVIER;
NEDEZ, CHRISTOPHE y
POMMIER, CATHERINE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 739 029 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 un corte olefínico por adsorción sobre cogranúlos de alúmina-faujasita

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de adsorción de contaminantes orgánicos que comprenden al menos un heteroátomo seleccionado del grupo constituido por nitrógeno, azufre y oxígeno, estando estos contaminantes orgánicos presentes en una carga olefínica que comprende al menos un 50 % en volumen de hidrocarburos, comprendiendo dicho procedimiento de adsorción la etapa de puesta en contacto de dicha carga olefínica con un adsorbente obtenido por el método de preparación que comprende las etapas sucesivas siguientes:

10 A) una etapa A de conformación por cogranulación de un polvo A de zeolita de tipo faujasita, con un polvo B compuesto por alúmina, estando la proporción másica del polvo A en la mezcla de los polvos A y B comprendida entre el 10 y el 70 %, B) una etapa B de tratamiento en vapor de agua del adsorbente obtenido al concluir la etapa A a una temperatura comprendida entre 60 y 120 °C, durante un periodo de 1 a 12 horas, C) una etapa C de secado del adsorbente obtenido al concluir la etapa B a una temperatura comprendida entre 100 y 300 °C durante un

15 periodo de 0,5 a 12 horas.

Técnica anterior

20 La técnica anterior describe métodos de preparación de cogranúlos de faujasita-alúmina.

Ya existen procedimientos de preparación con un aglomerante de zeolitas de tipo A y de tipo faujasita que se basan en la preparación de la masa de reacción por mezcla de una solución acuosa de silicato de sodio con una solución acuosa de aluminato de sodio y formación en este caso de un sol que coagula espontáneamente en gel, siendo este último sometido a continuación a cristalización. Se forma en este caso una zeolita cristalina finamente dispersada

25 que, después de la cristalización, debe separarse del licor madre, lavarse con agua y someterse a la formación con adición de un aglomerante en gránulos y por último secarse y calcinarse. (Véase, por ejemplo, las patentes US2882243 y US3234147).

También existes procedimientos de preparación sin aglomerantes de zeolitas sintéticas en forma de gránulos. Dichos procedimientos consisten en preparar masas de reacción tales como pastas alcalinas de aluminosilicatos que se transforman en gránulos. A continuación se someten a cristalización. Después de la cristalización, se lavan los gránulos con agua y se secan (véase, por ejemplo, la patente US3094383).

30

35 Descripción detallada de la invención

El método de preparación de un adsorbente que comprende las etapas sucesivas siguientes:

A) una etapa A de conformación por cogranulación de un polvo A de zeolita de tipo faujasita, con un polvo B compuesto por alúmina, estando la proporción másica del polvo A en la mezcla de los polvos A y B comprendida entre el 10 y el 70 %, preferentemente comprendida entre el 15 y 60 %, de manera muy preferida comprendida entre el 20 y el 60 %, de manera más preferida comprendida entre el 21 y el 57 %, de manera aún más preferida comprendida entre el 35 y el 57 %, de manera aún más preferida comprendida entre el 40 y el 57 %, incluso de manera aún más preferida comprendida entre el 45 y el 55 %.

40

B) una etapa B de tratamiento en vapor de agua del adsorbente obtenido al concluir la etapa A a una temperatura comprendida entre 60 y 120 °C, durante un periodo de 1 a 12 horas, de forma muy preferida de 2 a 11 horas, de manera muy preferida de 3 a 7 horas.

45

C) una etapa C de secado del adsorbente obtenido al concluir la etapa B a una temperatura comprendida entre 100 y 300 °C, preferentemente entre 150 y 250 °C, de manera muy preferida entre 190 y 210 °C, durante un periodo de 0,5 a 12 horas, preferentemente de 1 a 10 horas, de forma muy preferida de 1 a 4 horas, de manera muy preferida de 1 a 3 horas, de manera más preferida de 1,5 a 2,5 horas.

50

55 En el marco de la invención, se hablará de adsorbente o de cogranúlos para designar el mismo sólido.

Una mezcla de los dos polvos A y B se realiza generalmente antes de la conformación del conjunto. Se realiza preferentemente por medio de una tecnología giratoria conocida por el experto en la materia como, por ejemplo, la granulación en un amasador o en un tambor.

60

Opcionalmente, la etapa C de secado viene seguida de una etapa D de calcinación del adsorbente a una temperatura situada entre 200 y 700 °C, preferentemente entre 250 y 600 °C, más preferentemente entre 250 y 500 °C. La duración de la etapa D de calcinación está generalmente comprendida entre 1 y 7 horas, preferentemente entre 1 y 5 horas.

65

Generalmente, la zeolita es de tipo faujasita es una zeolita NaX.

Según una variante preferida, el polvo B se obtiene mediante el procedimiento conocido por el experto en la materia de deshidratación rápida de un hidróxido de alúmina, preferentemente hidrargilita.

5 Generalmente, el adsorbente está dopado por uno o varios elementos seleccionados entre los grupos constituidos por:

- óxidos de alcalinos
- óxidos de alcalinotérreos
- óxidos de tierras raras.

10 El contenido másico del adsorbente en óxidos de elementos dopantes corresponde por definición al contenido másico total en óxidos de elementos dopantes al que se puede restar el contenido másico en óxido de sodio aportado por el polvo A y es generalmente inferior al 20 %, preferentemente inferior al 10 %, ventajosamente comprendido entre 500 ppm y el 5 %.

15 Los dopantes se añaden generalmente por impregnación en seco del polvo A o del polvo B, o del polvo A y del polvo B antes de la etapa A de conformación o por impregnación en seco del adsorbente durante o al concluir la etapa A.

20 Según un método preferido, los dopantes se añaden a al menos uno de los dos polvos utilizados, antes de proceder a la etapa A de conformación.

25 La superficie específica de dicho adsorbente está, generalmente, comprendida entre 300 y 900 m²/g, preferentemente comprendida entre 300 y 600 m²/g, preferentemente entre 320 y 580 m²/g incluso comprendida entre 350 y 550 m²/g. El adsorbente se presenta generalmente en todas las formas habituales conocidas por el experto en la materia tales como por ejemplo polvo, bolas, extrudidos, triturados, monolitos. De manera preferida, el adsorbente se conforma en forma de bolas durante la etapa A. El tamaño de las bolas está, entonces, generalmente comprendido, límites incluidos, entre 0,5 y 10 mm, preferentemente comprendido, límites incluidos, entre 0,7 y 8 mm, más preferentemente comprendido, límites incluidos, entre 0,8 y 5 mm.

30 La invención se refiere a un procedimiento de adsorción de contaminantes orgánicos que contienen al menos un heteroátomo y presentes en una carga olefínica que comprende al menos el 50 % en volumen de hidrocarburos, preferentemente el 60 % en volumen de hidrocarburos, incluso el 70 % en volumen de hidrocarburos, incluso el 80 % en volumen de hidrocarburos. Este procedimiento comprende la etapa de puesta en contacto de dicha carga olefínica con el adsorbente obtenido por uno de los métodos de preparación según la invención, realizándose esta
35 puesta en contacto preferentemente en condiciones dinámicas, estando el adsorbente generalmente dispuesto en lecho fijo. La carga olefínica comprende generalmente hidrocarburos que comprenden de 2 a 12 átomos de carbono y más particularmente de 3 a 10 átomos de carbono y más especialmente de 3 a 7 átomos de carbono. La carga olefínica proviene generalmente de un vapocraqueador o de un craqueo catalítico fluidizado y el contenido volumétrico global en olefinas en la carga está generalmente comprendido entre el 20 y el 100 %, preferentemente
40 entre el 40 y el 80 % de olefinas y de manera más preferida entre el 40 y el 60 %.

45 Los contaminantes orgánicos comprenden generalmente al menos un compuesto que comprende al menos un heteroátomo seleccionado del grupo constituido por nitrógeno, azufre y oxígeno. Los contaminantes orgánicos comprenden generalmente al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por nitrilos, pirrol, dimetilformamida, anilina, metilmercaptano, etilmercaptano, propilmercaptano, compuestos de azufre, tiofeno, cetonas, aldehídos, éteres y alcoholes, preferentemente al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por acetonitrilo, dimetilformamida, acetona, anilina, metilmercaptano y metanol.

50 Generalmente, los nitrilos corresponden a acetonitrilo y a propionitrilo. Generalmente, los mercaptanos ligeros corresponden a metilmercaptano, a etilmercaptano, incluso a propilmercaptano. Generalmente, los compuestos de azufre corresponden a H₂S, a COS, a CS₂, a dimetildisulfuro DMDS o a dietildisulfuro DEDS. Generalmente, las cetonas corresponden a acetona. Generalmente, los aldehídos corresponden a acetaldehído. Generalmente, los éteres corresponden a MTBE, a ETBE. Generalmente, los alcoholes corresponden a metanol o a etanol. Los
55 contaminantes orgánicos comprenden generalmente una cualquier de estas moléculas, o una mezcla de varias de estas moléculas.

60 Generalmente los cogránulos preparados se pueden emplear en procedimientos industriales continuos o no continuos (procedimientos discontinuos por ejemplo), opcionalmente con una etapa de regeneración. Generalmente se emplea el procedimiento de adsorción con modulación de temperatura TSA (*Temperature Swing Adsorption* según la terminología anglosajona).

Ejemplos

65 Ejemplo 1

Tabla I. Características de los adsorbentes estudiados

Características	Adsorbentes					
	C	D	E	F	G	H
Forma	Bolas	Bolas	Bolas	Bolas	Bolas	Bolas
A (% en peso)	0	5	30	50	85	30
B (% en peso)	100	95	70	50	15	70
Diámetro (mm)	2-5	2-5	2-5	2-5	2-5	2-5
Superficie específica (m ² /g)	342	359	424	454	609	339
Volumen poroso total (ml/100g)	44,3	45,7	51,3	62,5	71,4	47,0
contenido másico en Na ₂ O (% en peso)	0,35	0,33	0,25	0,18	0,05	2,15

El contenido másico del adsorbente en óxidos de elementos dopantes (en este contexto contenido másico en Na₂O) corresponde al contenido másico total en óxidos de elementos dopantes al que se resta el contenido másico en óxido de sodio aportado por el polvo A.

Los sólidos D a G se preparan por cogranulación, en amasador, de un polvo de zeolita NaX (polvo A) y de un polvo B, resultante de la deshidratación de hidrargilita, en diversas proporciones indicadas en la tabla I.

Después de la conformación, un tratamiento en vapor de agua se garantiza a 100 °C durante 6 horas, antes del secado garantizado a 200 °C durante 2 horas y calcinación a 400 °C durante 2 horas.

El sólido C se obtiene por granulación simple del polvo B; se siguen los mismos tratamientos térmicos posteriores que los descritos en los casos D a G.

El sólido H resulta de una impregnación, llamada en seco, de sosa efectuada en las bolas E obtenidas previamente. A continuación se realiza un secado durante 2 horas a 200 °C seguido de una calcinación a 400 °C durante 2 horas.

Ejemplo 2

Se llevaron a cabo experimentos de adsorción en medio líquido. El estudio se garantizó en 1 gramo de adsorbente, previamente regenerado bajo un flujo de nitrógeno a 300 °C durante 2 horas, a continuación se coloca en un Erlenmeyer de vidrio que contiene 300 ml de 1-dodeceno con una concentración determinada de una impureza seleccionada.

El Erlenmeyer se cierra herméticamente con un tapón de vidrio esmerilado para evitar cualquier evaporación parásita y se mantiene a la temperatura deseada por medio de un baño maría.

La disminución de la concentración de la solución orgánica en impureza es seguida por UV-visible o por cromatografía en fase gaseosa y permite determinar la recuperación de masa del adsorbente en la impureza considerada.

Los resultados obtenidos se indican en las tablas II y III. Estos ilustran el interés de emplear los adsorbentes E, F y G según la invención con respecto a los adsorbentes C, D y G según la técnica anterior. En efecto, los adsorbentes según la invención captan mejor los contaminantes orgánicos

Tabla II. Recuperación de masa (en %) observada para 1 gramo de adsorbente expuesto a una solución de 300 ml de 1-dodeceno que admite 400 ppm de anilina, en función del tiempo de reacción y de la temperatura del medio

Condiciones	Adsorbentes					
	C	D	E	F	G	H
400 ppm de anilina, 30 h a 25 °C	4,4	4,4	8,7	11,1	3,9	9,8
400 ppm de anilina, 30 h a 35 °C	3,8	3,9	7,4	9,8	3,0	8,5
400 ppm de anilina, 3 h a 45 °C	2,4	2,5	4,9	6,1	1,8	5,5
400 ppm de anilina, 30 h a 45 °C	3,6	3,8	5,6	6,9	2,5	6,4

Tabla III. Recuperación de masa (en %) observada para 1 gramo de adsorbente expuesto a una solución de 300 ml de 1-dodeceno que admite 200 ppm de dimetilformamida (DMF) o 200 ppm de acetonitrilo, después 30 horas de reacción a 25 °C

Condiciones	Adsorbentes					
	C	D	E	F	G	H
200 ppm de DMF, 30 h a 25 °C	2,9	3,2	5,4	6,8	3,5	5,8
200 ppm de acetonitrilo, 30 h a 25 °C	1,9	1,7	3,7	4,8	2,4	4,3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de adsorción de contaminantes orgánicos que comprenden al menos un heteroátomo seleccionado del grupo constituido por nitrógeno, azufre y oxígeno, estando estos contaminantes orgánicos presentes en una carga olefínica que comprende al menos el 50 % en volumen de hidrocarburos, comprendiendo dicho procedimiento de adsorción la etapa de puesta en contacto de dicha carga olefínica con un adsorbente obtenido mediante el método de preparación que comprende las etapas sucesivas siguientes:
- 10 A) una etapa A de conformación por cogranulación de un polvo A de zeolita de tipo faujasita, con un polvo B compuesto por alúmina, estando la proporción másica del polvo A en la mezcla de los polvos A y B comprendida entre el 10 y el 70 %,
B) una etapa B de tratamiento en vapor de agua del adsorbente obtenido al concluir la etapa A a una temperatura comprendida entre 60 y 120 °C, durante un periodo de 1 a 12 horas,
15 C) una etapa C de secado del adsorbente obtenido al concluir la etapa B a una temperatura comprendida entre 100 y 300 °C durante un periodo de 0,5 a 12 horas.
2. Procedimiento de adsorción según la reivindicación 1, en el que dicha carga olefínica comprende hidrocarburos que comprenden de 2 a 12 átomos de carbono.
- 20 3. Procedimiento de adsorción según una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que dicha carga olefínica proviene de un vapocraqueador o de un craqueo catalítico fluidizado y en el que el contenido volumétrico global de olefinas en dicha carga está comprendido entre el 20 y el 100 %.
- 25 4. Procedimiento de adsorción según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dichos contaminantes orgánicos comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por nitrilos, pirrol, dimetilformamida, anilina, metilmercaptano, etilmercaptano, propilmercaptano, compuestos de azufre, tiofeno, cetonas, aldehídos, éteres y alcoholes.
- 30 5. Procedimiento de adsorción según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la etapa C de secado viene seguida de una etapa D de calcinación del adsorbente a una temperatura situada entre 200 y 700 °C.
6. Procedimiento de adsorción según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la zeolita de tipo faujasita es una zeolita NaX.
- 35 7. Procedimiento de adsorción según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el adsorbente está dopado por uno o varios elementos seleccionados entre los grupos constituidos por óxidos de alcalinos, óxidos de alcalinotérreos y óxidos de tierras raras.
- 40 8. Procedimiento de adsorción según la reivindicación 7, en el que el contenido másico del adsorbente en óxidos de elementos dopantes es inferior al 20 %.
9. Procedimiento de adsorción según una de las reivindicaciones 7 u 8, en el que los dopantes se añaden por impregnación en seco del polvo A o del polvo B, o del polvo A y del polvo B antes de la etapa A de conformación o por impregnación en seco del adsorbente durante la etapa A o tras la etapa A.
- 45 10. Procedimiento de adsorción según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el adsorbente se conforma en forma de bolas durante la etapa A.