

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 985**

51 Int. Cl.:

B01J 20/04 (2006.01)
B01J 20/08 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
B01J 20/02 (2006.01)
B01D 15/00 (2006.01)
B01D 53/00 (2006.01)
B01D 53/68 (2006.01)
C10G 25/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.07.2016 PCT/GB2016/052099**
87 Fecha y número de publicación internacional: **09.02.2017 WO17021684**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2016 E 16741117 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2019 EP 3331645**

54 Título: **Composición absorbente química**

30 Prioridad:

05.08.2015 GB 201513836

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.06.2020

73 Titular/es:

**JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED
COMPANY (100.0%)
5th Floor, 25, Farringdon Street
London EC4A 4AB , US**

72 Inventor/es:

**DAVIS, DAVID JONATHAN;
RAFFERTY, PAUL y
VASS, ELAINE MARGARET**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 765 985 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

Composición absorbente química

La presente invención se refiere a composiciones absorbentes que pueden ser útiles para retirar especies de haluro de flujos del proceso de hidrocarburo.

5 Los absorbentes para su uso como protectores de haluros se han usado ampliamente durante muchos años. El documento US 5.897.845 describe gránulos absorbentes que comprenden una mezcla íntima de partículas de alúmina trihidratada, de 0,5 a 2 partes en peso de partículas de un componente de sodio seleccionado del grupo que consiste en carbonato de sodio, bicarbonato de sodio y mezclas de los mismos por parte en peso de dicha alúmina trihidratada y desde el 5 hasta el 20% en peso de un aglutinante, estando dicha alúmina trihidratada, componente de sodio y aglutinante presentes en
10 tales proporciones que, después de la ignición de una muestra de los gránulos a 900°C, la muestra tiene un óxido de sodio, Na₂O, contenido de al menos el 20% en peso. También se describen procedimientos para la fabricación y uso de tales gránulos absorbentes. El documento WO2007061607 describe un sorbente de material compuesto que es el producto de reacción de un carbonato de metal alcalino sólido, alúmina que puede rehidratarse y agua o una disolución acuosa de una sal metálica. La reacción entre los componentes se produce mientras que se forman materiales
15 particulados seguido por cura y activación a altas temperaturas. El sorbente de material compuesto comprende el 10-25% en masa de Na₂O. Existe una necesidad de composiciones absorbentes mejoradas que presenten alta capacidad de absorción de cloruro y estabilidad en uso.

Según la invención se ha proporcionado una composición particulada para su uso en la retirada de compuestos halogenados de un flujo del proceso que contiene hidrocarburos, comprendiendo dicha composición un carbonato de metal y/o un bicarbonato de metal y un compuesto de aluminio, caracterizada porque la razón en peso de compuestos de carbonato de metal más bicarbonato de metal con respecto a dicho compuesto de aluminio es al menos de 3 : 1, según la reivindicación 1.

La razón en peso de compuestos de carbonato de metal más bicarbonato de metal con respecto al compuesto de aluminio puede ser al menos de 4 : 1. Los compuestos de carbonato y/o bicarbonato de metal están presentes y se calculan como compuestos sólidos. La razón de carbonato/bicarbonato de metal con respecto a compuestos de aluminio es particularmente alta en comparación con los absorbentes de la técnica anterior y es muy eficaz en proporcionar una alta capacidad para cloruro. Es sorprendente que la proporción relativa de carbonato y bicarbonato pueda ser tan alta, puesto que se esperaría que la resistencia del material resultara muy baja para usos prácticos. Se ha encontrado que las composiciones proporcionan partículas absorbentes que son al menos tan fuertes y resistentes al desgaste como algunos
30 absorbentes comerciales anteriores.

Por "carbonato de metal" quiere decirse un compuesto metálico en el que el anión es un anión carbonato (CO₃). Por "bicarbonato de metal" quiere decirse un compuesto metálico en el que el anión es un anión hidrogenocarbonato (HCO₃). El carbonato de metal es un carbonato de metal alcalino o un carbonato de metal alcalinotérreo, en particular carbonato de potasio, carbonato de calcio o carbonato de sodio (Na₂CO₃), incluyendo formas hidratadas tales como carbonato de sodio decahidratado, heptahidratado y monohidratado. El carbonato de sodio altamente hidratado tiende a tener un punto de fusión significativamente menor que el carbonato de sodio monohidratado o anhidro y por tanto pueden preferirse estas formas menos hidratadas debido a que son más fáciles de manejar. El bicarbonato de metal es un bicarbonato de metal alcalino o un bicarbonato de metal alcalinotérreo, en particular bicarbonato de potasio o bicarbonato de sodio (NaHCO₃). La composición puede contener una mezcla de un bicarbonato de metal y un carbonato de metal. Cuando la composición comprende tanto carbonato de sodio como bicarbonato de sodio, los compuestos de sodio pueden estar presentes en forma de sesquicarbonato de sodio, que es un material natural que contiene cantidades aproximadamente iguales de carbonato y bicarbonato. Otras formas de materiales de carbonato y bicarbonato pueden usarse, incluyendo otros materiales que se producen de manera natural y materiales de hidroxicarbonato. La cantidad de carbonato de metal en la cantidad total de carbonato de metal más bicarbonato de metal es del 0 - 75% en peso. En determinadas realizaciones de la invención, la cantidad de carbonato de metal en la cantidad total de carbonato de metal más bicarbonato de metal puede ser del 30 - 60% en peso. La composición, después de la ignición de una muestra a 900°C, puede tener un óxido de sodio, Na₂O, contenido de al menos el 20% en peso, y puede ser al menos el 25% en peso, especialmente al menos el 30% en peso.

El compuesto de aluminio es un óxido o hidróxido de aluminio, tal como una alúmina, incluyendo una alúmina de transición, o una alúmina hidratada. El compuesto de aluminio puede ser alúmina hidratada, por ejemplo alúmina trihidratada (Al(OH)₃) o Al₂O₃·3H₂O u óxido de aluminio-hidróxido (AlO(OH)) o Al₂O₃·H₂O. La alúmina hidratada está disponible en diferentes formas, por ejemplo boehmita, Gibbsita, hidrargilita, bayerita, y se conoce por diferentes nomenclaturas tales como γ-AlO(OH), α-Al(OH)₃, β-Al(OH)₃ y γ-Al(OH)₃. Opcionalmente una forma de transición de alúmina puede estar presente. Las alúminas de transición se forman mediante la deshidratación parcial de la alúmina trihidratada o boehmita; alúminas de transición diferentes que se forman a diferentes fases de la deshidratación.

La composición puede comprender además un aglutinante. Los aglutinantes adecuados incluyen materiales de arcilla, por ejemplo sepiolita o atapulgita, y cementos tales como cemento de aluminato de calcio. La cantidad de aglutinante en la composición, si está presente, puede estar tal como para proporcionar una razón en peso de compuesto de aluminio con respecto a aglutinante de 0,5 - 2 : 1.

Como un ejemplo de la composición de la invención, se ha encontrado que una composición que comprende aproximadamente el 75% en peso de bicarbonato de sodio, el 12,5% en peso de alúmina trihidratada y el 12,5% en peso de arcilla de atapulgita proporciona una alta capacidad de retirada de cloruro. Una composición de ese tipo tiene un contenido en óxido de sodio de al menos el 45% en peso después de la ignición de una muestra a 900°C.

5 Como un ejemplo adicional de la composición de la invención, se ha encontrado que una composición que comprende aproximadamente el 50% en peso de bicarbonato de sodio, aproximadamente el 25% en peso de carbonato de sodio, aproximadamente el 16,7% en peso de alúmina trihidratada y aproximadamente el 8,3% en peso de arcilla de atapulgita proporciona una alta capacidad de retirada de cloruro.

10 La composición absorbente preferiblemente tiene un área superficial, tal como se mide por los métodos B.E.T., de al menos 5 m²g⁻¹, más preferiblemente al menos 10 m²g⁻¹.

15 La composición se proporciona preferiblemente en forma de partículas que tienen un tamaño promedio (diámetro o dimensión equivalente) de al menos 0,2 mm, preferiblemente 0,8 mm, más preferiblemente al menos 1 mm. El rango de tamaño de partícula es preferiblemente de 0,2 mm a 10 mm, más preferiblemente de 2 a 5 mm. Las partículas normalmente tienen una dimensión mínima que es < 10 mm, particularmente < 5 mm. El tamaño de partícula puede determinarse usando métodos convencionales. Las partículas pueden estar en forma de gránulos, aglomerados, esferas, cilindros, anillos, collares u otra forma. Las partículas pueden formarse mediante granulación, preparación de los comprimidos o extrusión. Cuando se refiere a una composición absorbente particulada, quiere decirse que las partículas de absorbentes incluyen todos de los componentes de la composición, y no que las partículas de cada uno de los componentes se usa de manera separada.

20 En una realización, los componentes de la composición, es decir los compuestos de carbonato de metal y/o bicarbonato de metal sólidos, el compuesto de aluminio y el aglutinante, si están presentes, se mezclan juntos en presencia de un líquido tal como agua para formar gránulos. Entonces se secan los gránulos a una temperatura que es menos de 120°C, habitualmente en el rango de 25 – 90°C, especialmente de 30 - 65°C. Los gránulos secos pueden clasificarse, por ejemplo mediante tamización, para retirar partículas finas y sobredimensionadas. Pueden someterse las partículas secas a un tratamiento térmico, o calcinación. Tal calcinación puede descomponer el carbonato de metal o bicarbonato de metal para formar el óxido. Si se lleva a cabo esta etapa, la temperatura de calcinación es habitualmente menos de 600°C, por ejemplo 300 - 550°C.

30 La composición absorbente es útil para retirar compuestos halogenados de un flujo del proceso que contiene hidrocarburos. Los compuestos halogenados puede ser haluros orgánicos tales como alquil-haluros (RCl, en el que R es un hidrocarburo), o haluros inorgánicos tales como cloruro de hidrógeno, HCl. En particular el absorbente puede usarse para la retirada de haluros orgánicos y/o HCl. La retirada de haluros orgánicos y/o haluros inorgánicos de hidrocarburos se practica en particular en refinerías de petróleo. Por tanto un flujo de hidrocarburo preferido es un flujo del proceso de refinería. El flujo de hidrocarburo puede estar en la fase líquida o gaseosa.

La invención se describirá además en los siguientes ejemplos.

35 Ejemplo 1

Se prepararon gránulos de una composición según la invención mezclando polvos de bicarbonato de sodio, alúmina trihidratada (gibbsita) y un aglutinante (arcilla de atapulgita) en la razón en peso de 6:1:1. Se formaron los polvos en gránulos usando un mezclador planetario (Hobart) añadiendo agua. Se secó el material granular resultante en aire en un horno a 25°C (o a 90°C - véase la tabla 1). Entonces se tamizaron los gránulos a una fracción de tamaño de 2 - 4,8 mm y se sometieron a prueba para la capacidad de cloruro tal como se describe en el ejemplo 4 a continuación.

40 Ejemplo 2

Se prepararon gránulos de una composición según la invención mezclando polvos de bicarbonato de sodio, carbonato de sodio, alúmina trihidratada (gibbsita) y un aglutinante (arcilla de atapulgita) en la razón en peso de 6:3:2:1. Se formaron los polvos en gránulos usando un mezclador planetario (Hobart) añadiendo agua. Se secó el material granular resultante en aire en un horno a 30°C (o a 90°C - véase la tabla 1). Entonces se tamizaron los gránulos a una fracción de tamaño de 2,8 - 4,8 mm y se sometieron a prueba para la capacidad de cloruro tal como se describe en el ejemplo 4 a continuación.

Ejemplo 3 (comparativo)

50 Se prepararon gránulos de una composición según la invención mezclando polvos de bicarbonato de sodio, alúmina trihidratada y un aglutinante en la razón de 55:45:11. Se formaron los polvos en gránulos usando un mezclador Hobart y añadiendo agua. Se secó el material granular resultante en aire en un horno a 25°C (o a 90°C - véase la tabla 1). Entonces se tamizaron los gránulos a una fracción de tamaño de 2 - 4,8 mm y se sometieron a prueba para la capacidad de cloruro tal como se describe en el ejemplo 4 a continuación.

Ejemplo 4: Prueba de saturación de cloruro

ES 2 765 985 T3

- 5 Se sometieron a prueba muestras de 10 ml de cada uno de los gránulos absorbentes preparados en los ejemplos 1 y 2 de manera separada para determinar las características de absorción de HCl haciendo pasar hidrógeno que contenía el 1% de HCl en volumen a presión atmosférica y aproximadamente 20°C durante 22 horas a través de la muestra. Se ajustó la velocidad de flujo de gas a 45 litros/hora, proporcionando una GHSV de 4.500 h⁻¹. Entonces se molieron las muestras y se sometieron a prueba el contenido en cloruro usando un analizador de cloruro disponible comercialmente (Sherwood Scientific Ltd). Antes del análisis se hacen reaccionar las muestras molidas en una mezcla de ácido nítrico/agua para evitar la formación de sales de Ag que de lo contrario interferiría con el análisis de cloruro.

Tabla 1

Muestra	T de secado (°C)	Cl- (%)
Ejemplo 1	25	40,4
Ejemplo 1	90	28,3
Ejemplo 2	30	39,1
Ejemplo 2	90	33,6
Ejemplo 3 (comp)	25	26,3
Ejemplo 3 (comp)	90	12,7

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición particulada para su uso en la retirada de compuestos halogenados de un flujo del proceso que contiene hidrocarburos, comprendiendo dicha composición un carbonato de metal seleccionado de un carbonato de metal alcalino o un carbonato de metal alcalinotérreo y/o un bicarbonato de metal seleccionado de un bicarbonato de metal alcalino o un bicarbonato de metal alcalinotérreo y un compuesto de aluminio seleccionado de una alúmina o una alúmina hidratada, caracterizada porque la razón en peso de compuestos de carbonato de metal más bicarbonato de metal con respecto a dicho compuesto de aluminio es de al menos 3 : 1, en la que la cantidad de carbonato de metal en la cantidad total de carbonato de metal más bicarbonato de metal es del 0 - 75% en peso.
- 10 2. Composición particulada según la reivindicación 1, en la que la razón en peso de compuestos de carbonato de metal más bicarbonato de metal con respecto a dicho compuesto de aluminio es al menos de 4 : 1.
3. Composición particulada según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el carbonato de metal se selecciona de carbonato de potasio, carbonato de calcio o carbonato de sodio.
4. Composición particulada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el bicarbonato de metal se selecciona de bicarbonato de potasio o bicarbonato de sodio.
- 15 5. Composición particulada según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición contiene una mezcla de un bicarbonato de metal y un carbonato de metal.
6. Composición particulada según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad de carbonato de metal en la cantidad total de carbonato de metal más bicarbonato de metal es del 20 - 60% en peso.
- 20 7. Composición particulada según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además un aglutinante.
8. Método de formar una composición particulada según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende las etapas de mezclar junto
 - a. compuestos de carbonato de metal y/o bicarbonato de metal,
 - b. un compuesto de aluminio y
 - 25 c. opcionalmente un aglutinante,en presencia de agua y formar la mezcla en partículas.
9. Método según la reivindicación 8, que comprende además la etapa de secar las partículas formadas a menos de 120°C.
10. Método según la reivindicación 9, en el que el secado se lleva a cabo a una temperatura en el rango de 25 - 90°C.
- 30 11. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que la mezcla se forma en partículas mediante granulación, preparación de los comprimidos o extrusión.
12. Procedimiento para retirar compuestos halogenados de un flujo del proceso que contiene hidrocarburos usando una composición particulada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.