



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 299 572**

51 Int. Cl.:
B01J 23/80 (2006.01)
C07C 7/148 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02730262 .9**
86 Fecha de presentación : **17.05.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1397209**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **17.03.2004**

54 Título: **Procedimiento para la purificación de etileno.**

30 Prioridad: **21.05.2001 DE 101 24 962**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2008

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Vorberg, Gerald;**
Pöpel, Wolfgang, Jürgen y
Miesen, Ernest

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 299 572 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).

ES 2 299 572 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la purificación de etileno.

5 La invención se refiere a un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1.

10 El etileno es una materia primera importante para la fabricación de polietileno. En la fabricación a escala industrial del etileno, por ejemplo mediante la disociación de nafta en un craqueador con vapor de agua se obtiene un etileno impurificado, a partir del cual tienen que eliminarse los venenos para el catalizador, que perjudican las prestaciones de los catalizadores de polimerización - tales como los catalizadores órganoalumínicos de Ziegler-Natta o los catalizadores Phillips, que contienen cromo - (Industrielle organische Chemie, K. Weißmehl und H.-J. Arpe, Verlag Chemie, 1976, páginas 57, 58, 59, 65, 66 y Ziegler-Natta-Catalysts and Polymerisations, J. Boor, Academic Press 1979, página 1, 2, 280 hasta 285).

15 Por la publicación Petrochemical Technology Quarterly (PTQ), página 103 hasta 107 (1997) se conocen catalizadores de Cu-/ZnO para la purificación de los productos de partida, denominados "feedstock" para polimerizaciones. Los catalizadores requieren ser mejorados a bajas temperaturas y son sensibles frente a las impurezas del acetileno.

20 Así pues, la presente invención tenía como tarea la de paliar los inconvenientes precedentemente citados.

De este modo, se han encontrado catalizadores para la purificación del etileno, que contienen cobre y cinc, en caso dado uno o varios promotores y soportes, preparados mediante la precipitación, el secado, la calcinación y el prensado en caso dado con adición de productos aditivos, caracterizado porque las partículas prensadas del catalizador se someten a una calcinación final entre 300 y 700°C.

25 Estos catalizadores pueden prepararse por ejemplo de la manera siguiente:

30 Según los métodos convencionales, pueden precipitarse soluciones de nitrato de cobre y de cinc, por ejemplo, con solución de bicarbonato de sodio a temperaturas comprendidas entre 20 y 80°C, de manera preferente comprendidas entre 25 y 70°C, de manera especialmente preferente comprendidas entre 30 y 60°C, en particular comprendidas entre 40 y 55°C, esta precipitación se mezcla con una suspensión de Al₂O₃, se lava, se macera y se seca por pulverización, se calcina y se moldea (en caso dado con aditivos tales como, por ejemplo, el grafito, el talco, los estearatos, el Walocel, los almidones, el trifluoruro de boro).

35 Los catalizadores moldeados, obtenidos de este modo, se someten a un tratamiento final mediante calcinación a una temperatura comprendida entre 300 y 700°C, de manera preferente comprendida entre 350 y 650°C, de manera especialmente preferente comprendida entre 400 y 600°C, en particular comprendida entre 450 y 580°C, por regla general durante 0,5 hasta 10 horas, de manera preferente entre 1 y 3 horas, de manera especialmente preferente entre 1 y 2 horas, en particular entre 1 y 1,5 horas. Una forma especialmente preferente de realización consiste en un perfil creciente de las temperaturas en el transcurso del tiempo de residencia.

40 Los catalizadores, obtenidos de este modo, tienen, por regla general, una superficie BET comprendida entre 10 y 100 m²/g, de manera preferente comprendida entre 30 y 90 m²/g, de manera especialmente preferente comprendida entre 40 y 80 m²/g, en particular comprendida entre 50 y 75 m²/g.

45 Los catalizadores se obtienen durante su preparación, por regla general, en forma "oxidada", es decir que el cobre se presenta en el catalizador en forma de óxido de cobre. Estos catalizadores, de conformidad con la invención, pueden transformarse en su forma "reducida" con hidrógeno, preferentemente en una atmósfera de hidrógeno a una temperatura comprendida entre 80 y 180°C, de manera preferente comprendida entre 100 y 160°C, de manera especialmente preferente comprendida entre 120 y 140°C y a una presión comprendida entre 1 y 50 bares, con lo que el cobre se presenta en los mismos, al menos en parte, en forma metálica. Una forma preferente de realización consiste en que puede obtenerse la forma "reducida" del catalizador también *in situ*, es decir mediante la adición de cantidades de hidrógeno suficientes en la corriente de etileno que debe ser purificada.

50 La composición de los catalizadores en forma "oxidada" puede variar dentro de amplios límites. Por regla general, son adecuados aquellos catalizadores, que estén constituidos por un 30 hasta un 50% en peso, de manera preferente por un 35 hasta un 45% en peso, de manera especialmente preferente por un 40 hasta un 45% en peso de CuO, por un 30 hasta un 50% en peso, de manera preferente por un 35 hasta un 45% en peso, de manera especialmente preferente por un 40 hasta un 45% en peso de ZnO, por un 5 hasta un 40% en peso, de manera preferente por un 10 hasta un 30% en peso, de manera especialmente preferente por un 20 hasta un 30% en peso de Al₂O₃, de SiO₂, de TiO₂, de MgO, de óxidos de hierro o de sus mezclas y que contengan entre 0 y un 5% en peso, de manera preferente entre 0 y un 2% en peso, de manera especialmente preferente entre 0 y un 1% en peso de promotores, de manera preferente que contengan hasta trazas de los mismos, que estén emparentadas con los componentes precedentemente citados.

65 Como promotores son adecuados el potasio, el sodio, el manganeso, el cromo, el cobalto, el wolframio, el molibdeno, el níquel, el hierro, el magnesio, el calcio o sus mezclas, siendo preferentes el potasio, el manganeso, el cromo, el molibdeno o sus mezclas, siendo especialmente preferentes el potasio, el cromo, el molibdeno o sus mezclas.

ES 2 299 572 T3

La forma y la configuración de los catalizadores puede elegirse a voluntad tales como tabletas, anillos, estrellas, ruedas de carro, cuerpos extruidos tales como cilindros, pellets o barretas, siendo preferentes las tabletas anulares o las tabletas.

5 La purificación del etileno con los catalizadores puede llevarse a cabo de la manera siguiente:

El etileno que debe ser purificado puede convertirse en un proceso que comprende dos etapas

10 a) en presencia de hidrógeno sobre los catalizadores de conformidad con la invención en estado reducido a una temperatura comprendida entre 70 y 110°C, de manera preferente comprendida entre 75 y 100°C, de manera especialmente preferente comprendida entre 80 y 95°C y a una presión comprendida entre 5 y 80 bares, de manera preferente comprendida entre 10 y 70 bares, de manera especialmente preferente comprendida entre 20 y 60 bares y, a continuación

15 b) sobre los catalizadores, de conformidad con la invención, en estado oxidado, a una temperatura comprendida entre 70 y 110°C, de manera preferente comprendida entre 75 y 100°C, de manera especialmente preferente comprendida entre 80 y 95°C y a una presión comprendida entre 5 y 80 bares, de manera preferente comprendida entre 10 y 70 bares, de manera especialmente preferente comprendida entre 20 y 60 bares.

20 Frente a los acetilenos, los catalizadores tienen una resistencia mayor que la de aquellos catalizadores que no hayan recibido un tratamiento final, de conformidad con la invención, mediante una calcinación final de los cuerpos moldeados. Los catalizadores, de conformidad con la invención, pueden hacerse trabajar con un contenido de hasta 200 [ppm] de acetilenos en el etileno que debe ser purificado.

25 Este proceso en dos etapas puede ir precedido de una etapa de hidrogenación, que conduzca el etileno, que debe ser purificado, en presencia de una cantidad suficiente de hidrógeno a través de un catalizador de hidrogenación, por ejemplo a través de un catalizador para la hidrogenación constituido por metales nobles, por ejemplo por un 0,3% en peso de Pd sobre un soporte de Al₂O₃. Esto está indicado por regla general cuando estén contenidas grandes cantidades de acetileno en el etileno que debe ser purificado, es decir cantidades por encima de 200 [ppm].

Ejemplos

Ejemplo 1

35

Obtención del catalizador comparativo

Se prepara una solución mixta de nitratos metálicos con ácido nítrico al 54%, cobre metálico y óxido de cinc, teniendo que ser la proporción entre Cu/Zn de 100/103. Con esta solución se lleva a cabo una precipitación con solución de carbonato de sodio al 20% en una maceración de hidróxido de aluminio. La maceración precipitada, preparada de este modo, se filtra a continuación sobre una prensa filtrante y se lava. Tras la filtración y el lavado de la torta de filtración ésta se sometió a una maceración, se filtró de nuevo y se lavó [conductibilidad eléctrica: por debajo de 150 microsiemens; contenido en nitrato: por debajo de 25 ppm]. La torta de filtración se maceró con agua para formar una suspensión al 20% en peso, se secó por pulverización para dar un polvo y se calcinó en un horno giratorio durante 1 hora a 525°C. [La pérdida por calcinación fue del 12% en peso según el método de medición GV 900 (pérdida por calcinación a 900°C)]. El polvo, obtenido de este modo, se prensó, con adición de un 1% en peso de grafito para dar tabletas cilíndricas con un diámetro de 5 mm y con un espesor de 3 mm. Éstas contenían un 40% en peso de CuO, un 40% en peso de ZnO, un 19,9% en peso de Al₂O₃ y un 0,1% en peso de K₂O a título de promotor. El peso a granel fue de 1,2 kg/l, la porosidad fue de 0,3 ml/g, la superficie BET fue de 125 m²/g.

50

Ejemplo 2

Obtención del catalizador de conformidad con la invención

55 El catalizador convencional, obtenido de este modo, se calcinó en el horno giratorio a 490°C en la zona de entrada y a 550°C en la zona de descarga, es decir a temperatura creciente en el transcurso del tiempo de residencia, durante 1,2 horas. El peso a granel fue de 1,24 kg/l, la porosidad fue de 0,34 ml/g, la superficie BET fue de 64 m²/g.

Ejemplo 3

60

Obtención de dióxido de carbono a partir de monóxido de carbono

Se cargó a través de un aparato de ensayo constituido por un reactor, que trabaja de manera adiabática, con una carga del catalizador de 450 ml, una mezcla gaseosa constituida por 1.125 NI/h de nitrógeno y por un 0,1% en volumen de monóxido de carbono con una velocidad especial de 2.500 litros normales de gas por litro de catalizador y hora, a una temperatura comprendida entre 90 y 120°C. El monóxido de carbono remanente, no convertido, se midió a la salida. La conversión y la temperatura necesaria constituyen una magnitud de la eficacia.

ES 2 299 572 T3

Los resultados se han reunido a continuación.

Catalizador según el ejemplo 1

- 5 A una temperatura de reacción de 91°C, prácticamente no tuvo lugar ninguna oxidación, todo el CO pasó a través, es decir que se encontró de nuevo a la salida del aparato de ensayo. La conversión a 120°C fue únicamente en los primeros minutos mayor que el 99%, al cabo de 15 minutos estaban contenidas en el gas final 90 ppm de CO (conversión: 91%), al cabo de 10 horas pasaron ya grandes cantidades, siendo el contenido de 360 ppm (conversión 36%).

10 Catalizador según el ejemplo 2

A una temperatura de reacción de 91°C, el gas contenía a la salida del aparato de ensayo, al cabo de 10 horas y de 18 horas, únicamente 9 ppm de CO. Por lo tanto la conversión era del 99,1% incluso al cabo de 10 horas y de 18 horas.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la purificación del etileno mediante el empleo de catalizadores, que contienen en forma oxidada entre un 30 y un 50% en peso de CuO, entre un 30 y un 50% en peso de ZnO, entre un 5 y un 40% en peso de Al₂O₃, de SiO₂, de TiO₂, de MgO, de óxidos de hierro o sus mezclas y desde 0 hasta un 5% en peso de promotores y que se preparan mediante precipitación, secado, calcinación y moldeo en caso dado con adición de aditivos, haciéndose reaccionar el etileno, que debe ser purificado, en un proceso, que comprende dos etapas

10 a) en presencia de hidrógeno sobre un catalizador de este tipo, en el cual esté presente el cobre, al menos en parte, en forma metálica, a una temperatura comprendida entre 70 y 110°C y a una presión comprendida entre 5 y 80 bares y, a continuación

15 b) sobre un catalizador de este tipo, en el cual está presente el cobre en forma de óxido de cobre, a una temperatura comprendida entre 70 y 110°C y a una presión comprendida entre 5 y 80 bares;

caracterizado porque se emplean catalizadores que han sido sometidos, tras el moldeo, a una calcinación final a una temperatura comprendida entre 300 y 700°C.

20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se emplean catalizadores, que contienen en forma oxidada entre un 35 y un 45% en peso de CuO, entre un 35 y un 45% en peso de ZnO, entre un 10 y un 30% en peso de Al₂O₃, de SiO₂, de TiO₂, de MgO, de óxidos de hierro o de sus mezclas y entre 0 y un 2% en peso de promotores.

25 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque se emplean catalizadores con una superficie BET comprendida entre 10 y 100 m²/g.

30

35

40

45

50

55

60

65