

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 490 795**

51 Int. Cl.:

**B01J 20/02** (2006.01)  
**B01J 20/06** (2006.01)  
**B01J 20/28** (2006.01)  
**B01J 20/30** (2006.01)  
**B01D 53/48** (2006.01)  
**B01D 53/52** (2006.01)  
**C10G 25/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2007 E 07824001 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014 EP 2069048**

54 Título: **Procedimiento para la formación de un agente y su uso en desulfuración**

30 Prioridad:

**02.10.2006 GB 0619396**

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

**04.09.2014**

73 Titular/es:

**M-I DRILLING FLUIDS UK LIMITED (100.0%)  
HOLBORN HOUSE 475-485 UNION STREET  
ABERDEEN AB11 6DB, GB**

72 Inventor/es:

**SAMBROOK, RODNEY MARTIN**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

ES 2 490 795 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para la formación de un agente y su uso en desulfuración.

5 La presente invención se refiere a artículos porosos y, específicamente, a artículos porosos con una macroporosidad controlada, que se pueden utilizar para eliminar especies no deseadas o requeridas de diluyentes o flujos de proceso.

10 Se sabe que los diluyentes o flujos de proceso pueden contener tanto especies no deseadas como requeridas que se tienen que eliminar del diluyente o flujo de proceso. Por ejemplo, el gas natural puede contener compuestos de mercurio y/o arsénico y, a menudo, resulta necesario provocar la desulfuración del gas y/o los flujos de líquido.

15 El documento WO 98/17374 (cuya exposición completa se incorpora en el presente documento por referencia) da a conocer un agente de desulfuración que comprende por lo menos un compuesto de manganeso y por lo menos un compuesto de hierro. El agente puede presentar la forma de partículas conformadas que pueden ser porosas con un volumen de poros entre 0,1 y 0,6 ml/g. Se pueden prever materiales de sorción, como compuestos de cobre y/o compuestos de cinc, en la superficie o en el interior de los poros del agente o en la fase libre.

20 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un artículo poroso que presente una macroporosidad controlada y al que se le puedan aplicar o cargar absorbentes y/o especies catalíticas para el procesado de diluyentes o flujos de proceso.

25 Se ha observado que controlando la macroporosidad en este contexto, se mejora la efectividad de dichos artículos porosos.

El documento WO2006/027593 se refiere a portadores catalíticos y a portadores catalíticos que llevan catalizadores. Sin embargo, no da a conocer la mezcla de por lo menos un compuesto de manganeso, por lo menos un compuesto de cobre y partículas de formación de poro para formar un agente.

30 El documento WO2007/033083 se refiere a materiales y sistemas para la eliminación de DMSO o compuestos relacionados. Sin embargo, no da a conocer la mezcla de por lo menos un compuesto de manganeso, por lo menos un compuesto de cobre y partículas de formación de poro para formar un agente.

35 De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se prevé un procedimiento para formar un agente para eliminar o separar una especie de un diluyente o flujo de proceso, comprendiendo el procedimiento el mezclado para formar una mezcla:

- 40 • por lo menos un compuesto de manganeso
- por lo menos un compuesto de cobre; y
- tratamiento térmico de la mezcla;

45 caracterizado por que el procedimiento también comprende la adición de partículas de formación de poro a la mezcla y donde el agente no comprende un compuesto de hierro.

Preferentemente, la razón de por lo menos un compuesto de manganeso con respecto al por lo menos un compuesto de cobre se encuentra entre 8:1 y 1:8 en peso.

50 La inclusión de compuestos de cobre resulta beneficiosa debido a que recuperará concentraciones inferiores de compuestos de sulfuro, así como de arsénico.

Preferentemente, el procedimiento también comprende el mezclado de por lo menos un compuesto de cinc.

55 Preferentemente, la razón del compuesto de manganeso con respecto al por lo menos un compuesto de cinc se encuentra entre 8:1 y 1:8 en peso.

Se pueden prever compuestos de cobre en un rango entre 3:1 y 1:3 (Cu:Mn) y compuestos de cinc en el rango ente 3:1 y 1:3 (Zn:Mn).

60 El agente, por ejemplo el agente de desulfuración, puede presentar la forma de un extruido o granulado, dependiendo del uso deseado. La forma del agente se determinará teniendo en cuenta la cantidad de líquido mezclado con los componentes y el proceso de formación utilizado.

65 Preferentemente, las partículas de formación de poro son partículas termoplásticas.

El uso de esferas termoplásticas otorga a los extruidos cerámicos y tratados con temperatura adecuada posteriormente la porosidad y el tamaño de poro preseleccionados. Debido a la naturaleza hidrófila de las esferas, dichos vacíos se pueden interconectar con tamaños de ventana de hasta el 30% de los diámetros de las esferas. Preferentemente, las esferas termoplásticas constituyen aproximadamente entre el 5% y el 95% del volumen total de la pasta, preferentemente, entre el 10% y el 30%. Las esferas adecuadas se comercializan bajo el nombre registrado EXPANCEL.

Cuando el agente es un extruido, se pueden incluir agentes diferentes adicionales en la pasta para dar a los extruidos tratados con temperatura adecuada una porosidad y una estructura de poro añadida. Estos agentes adicionales o de formación de poro diferente se pueden categorizar en tres grupos:

- Formadores de poro estructural macroscópico.
- Modificadores de estructura de poro microscópico, y
- Formadores de poro adicional.

Los formadores de poro estructural macroscópico se refieren a los aditivos que proporcionarán una estructura acanalada en los extruidos tratados con temperatura adecuada.

El tamaño del montante de esta estructura de canal se encontrará en el rango milimétrico entre 0,5 y 10, más preferentemente entre 1 y 6 mm. Estos formadores de poro estructural macroscópico se pueden seleccionar a partir de materiales esféricos, como perlas de poliestireno expandidas, fibras con una razón de tamaño entre 1 y 5 realizadas a partir de polímeros o materiales naturales y formas tridimensionales concebidas especialmente como piezas de espuma de poliuretano reticulado y patrones espaciales de termoplástico moldeado por inyección.

Los modificadores de estructura de poro microscópico se refieren a los aditivos que proporcionarán una modificación morfológica de los poros existentes formados por otros agentes, es decir, esferas termoplásticas. La función más importante de la modificación es incrementar el área de superficie específica de los extruidos en el nivel microscópico, añadiendo poros finos adicionales en el sistema. El tamaño de poro formado para este objetivo se encuentra en el rango submicrométrico entre 1 y 100 nm y, más preferentemente entre 50 y 800 nm. Estos modificadores de poro estructural microscópico se pueden seleccionar entre materiales esféricos como suspensiones de látex, productos químicos que producen gas a temperaturas elevadas, como hidróxido de aluminio, carbonato de calcio y carbonato de magnesio. Los formadores de poro adicionales pueden ser materiales orgánicos naturales, como cáscara de almendra, hueso de oliva, cáscara de coco y similares. Los materiales resultan relativamente más baratos que las esferas termoplásticas y emiten menos emisiones peligrosas para el medioambiente durante la ignición.

Preferentemente, el por lo menos un compuesto de manganeso se selecciona entre el óxido, el hidróxido y/o el carbonato (por ejemplo, hidróxicarbonato).

El por lo menos un compuesto de cobre o cinc se puede seleccionar entre el óxido, el hidróxido y/o el carbonato (por ejemplo hidróxicarbonato).

Los compuestos se pueden utilizar como los únicos componentes o se puede incluir un promotor como un compuesto de un elemento seleccionado entre los grupos 1A, 1B, VA y VIII de la tabla periódica, por ejemplo uno o más entre hidróxido de potasio, hidróxido de níquel e hidróxido de sodio. Preferentemente, la concentración del promotor se encuentra en la gama entre el 0% y el 10%.

También se pueden prever aglutinantes, por ejemplo cemento, aluminio, arcillas, silicatos, aglutinantes orgánicos, etc.

En particular, los aglutinantes pueden ser cualquier sustancia adecuada para el objetivo de otorgar una resistencia en verde elevada de los granulados o extruidos una vez que se haya retirado el medio líquido. Algunos ejemplos de aglutinantes orgánicos incluyen alcohol de polivinilo, acetato de polivinilo, glicol de polietileno, polisacáridos, derivados de celulosa, agar, almidones, harinas y gelatinas; otros aglutinantes inorgánicos incluyen caolín, sílice coloidal y alumina coloidal e hidróxidos de aluminio fino.

En otra forma de realización, el aglutinante puede ser un monómero polimerizable que, al añadir el catalizador y el iniciador adecuados, polimeriza para dar lugar a la estructura del producto conformado. Se prefiere un aglutinante hidrófilo y uno que se pueda deshidratar de forma reversible, de manera que se pueda dispersar una especie activa en el monómero que, después de la polimerización y la deshidratación, mantenga las especies activas en una forma dispersa y pueda evitar la reacción con, por ejemplo, oxígeno, dióxido de carbono, etc. mediante recubrimiento de polímero y que en la rehidratación retornen las especies activas a disposición de la reacción.

El monómero polimerizable también se puede añadir a un cuerpo poroso preformado con la única función de mantener las dispersiones de especies activas en el recubrimiento de polímero en la superficie y en los poros de la preforma. En la deshidratación, a una temperatura por debajo de la que la deshidratación es un proceso reversible,

el polímero mantiene la dispersión de las especies activas en un entorno controlado. En la deshidratación, las especies activas quedan disponibles para la reacción/absorción. De forma alternativa, el polímero se calienta por encima de la temperatura para la hidratación reversible hasta una temperatura a la que el polímero queda parcial o completamente carbonizado, de manera que queden expuestas las especies activas.

5 Preferentemente, las partículas termoplásticas son esferas que pueden ser sólidas, huecas o pueden estar formadas con microporosidad, siendo las preferidas las esferas termoplásticas huecas. En el caso de esferas termoplásticas de espuma, la razón de expansión (tamaño después de la expansión dividido por el tamaño anterior a la expansión) debería oscilar entre 10 y 40, preferentemente entre 20 y 30. Para reducir el riesgo de contaminación química de los  
10 productos, la composición de las esferas termoplásticas, preferentemente, debería estar libre de metales alcalinos, fosforosos, calcio, magnesio, cloro, azufre, silicio y otros iones metálicos. Desde el punto de vista medioambiental, la composición química de las esferas termoplásticas, preferentemente, debería estar libre de amoniaco, azufre y otros grupos amino que contengan nitrógeno.

15 Tanto las partículas que intervienen, por ejemplo las esferas termoplásticas, (como otros agentes) se pueden tratar mediante una solución para recubrir un/os producto/s químico/s activo/s en su superficie, para modificar localmente la composición química o mineralógica de los extruidos porosos tratados con temperatura adecuada. Se puede/n recubrir de manera uniforme mediante un material catalítico activo o su precursor por ejemplo sal, en la superficie del relleno y, posteriormente, se puede/n transferir en la superficie interior de los poros. De esta manera, se obtienen  
20 un ahorro de costes significativo y una deposición catalítica más uniforme en comparación con las técnicas tradicionales. Se pueden incorporar en la solución otros materiales activos, como semillas de cristal, modificadores de crecimiento de grano, productos químicos y partículas cerámicas finas de las mismas composiciones o diferentes que el polvo cerámico matriz, bien de forma separada o en varias combinaciones. Estos tratamientos de solución tendrán como resultado una superficie fina completa o parcialmente cristalizada alrededor de los poros, por ejemplo  
25 silicato amorfo; unos tamaños más finos o más gruesos en la capa superficial de los poros, por ejemplo, espumas cerámicas abrasivas y componentes dieléctricos especiales; así como un recubrimiento superficial fino de varias composiciones químicas y fases minerales, por ejemplo espumas resistentes a la alta corrosión.

30 El agente, por ejemplo, agente de desulfuración, puede comprender partículas conformadas. Dichas partículas se pueden presentar en una variedad de formas y tamaños, preferentemente como esferas; extruidos, gránulos, tabletas o similares. El material conformado puede requerir la exposición a temperaturas elevadas para conseguir la resistencia óptima a la adhesión.

35 El uso de esferas termoplásticas resulta particularmente ventajoso en la preparación de catalizados y absorbentes en estos extruidos pequeños, se pueden formar gránulos, anillos y cilindros de un modo sencillo utilizando técnicas de granulación o de extruido a baja presión y tras la calcinación del producto conformado, las esferas termoplásticas se descomponen para formar macroporos en el conjunto de la porosidad. Mientras mayor sea la adición de las esferas termoplásticas a la mezcla original mayor será el nivel de macroporosidad. Esto presenta beneficios significativos en la utilización de especies absorbentes/catalíticas activas sobre las superficies de poro internas del  
40 cuerpo conformado.

La técnica se puede aplicar a catalíticos y absorbentes en los que la fase libre se basa en óxidos metálicos, hidróxidos, carbonatos, etc., particularmente para su uso en procesos de purificación como desulfuración de hidrocarburos, eliminación de halogenuro de gases y líquidos, eliminación de compuestos de mercurio y de arsénico del gas natural, etc.  
45

La macroporosidad se puede utilizar para la infiltración, parcial o completa, mediante especies metálicas en la forma de aleaciones, como plata. Se puede utilizar un cuerpo poroso infiltrado de plata para la eliminación de mercurio de flujos gaseosos, mediante la formación de una amalgama con la plata. En otra forma de realización, el cuerpo conformado se somete a temperaturas a las que las esferas termoplásticas experimentan una deshidratación reversible. Esto presenta potencial en reacciones como la hidrólisis de COS o captadores de oxígeno, donde el gas/líquido que se va a purificar está saturado de agua y el proceso de purificación requiere la presencia de agua líquida para que tenga lugar el proceso.  
50

55 Se pueden utilizar las especies en un lecho fijo, un lecho fluido o un lecho en movimiento. La selección del sistema reactor dependerá de los requisitos generados y de la naturaleza del flujo de gas, por ejemplo suministro ácido. Los tamaños de partícula entre 3 mm y 6 mm resultan particularmente útiles en un lecho fijo. En un lecho fluido, el tamaño de partícula preferentemente oscila entre 20  $\mu\text{m}$  y 120  $\mu\text{m}$ , con mayor preferencia entre 30  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$ .

60 Para el lecho en movimiento, el tamaño de partícula preferentemente oscila entre 120  $\mu\text{m}$  y 600  $\mu\text{m}$ , con mayor preferencia entre 200  $\mu\text{m}$  y 500  $\mu\text{m}$ .

65 El procedimiento según la invención se puede mejorar mediante la incorporación de materiales con propiedades de sorción. Dichos materiales se pueden añadir de acuerdo con la forma física del agente de desulfuración. Se pueden añadir en la superficie o en los poros de un agente de desulfuración poroso o en la fase libre. Dichos materiales pueden ser activos catalíticamente. Los materiales (que se pueden incluir bien de forma individual o combinados)

5 preferentemente son óxidos, carbonatos, silicatos, fosfatos de metales alcali, tierras alcalinas, tierras raras, Zn, Co, Ni Mo, Cr, Cu, Ti Zr, Si Al y metales preciosos. Los materiales se pueden incorporar en el material de la invención mediante técnicas de impregnación, deposición, coformado y precipitado bien conocidas por los expertos en la técnica de la preparación de catalizados. El contenido de los materiales de sorción puede oscilar entre el 0% y el 40% aproximadamente, preferentemente entre el 2% y el 20% en peso.

10 Se pueden asociar otros reactivos con el agente de desulfuración para que reaccionen con otras sustancias presentes en el flujo que se va a tratar desde temperatura ambiente hasta 250°C aproximadamente. Uno de dichos reactivos es un reactivo alcalino como el hidróxido metálico álcali o silicato, siendo el metal álcali preferentemente el sodio. Dicho reactivo álcali reaccionará con halogenuros o gases fuertemente ácidos presentes en el suministro ácido, como SOx, para formar halogenuro o sulfuro, respectivamente (que se pueden recuperar más tarde). Los reactivos se pueden impregnar en el agente de desulfuración o incorporar en la fase libre mediante otros medios bien conocidos para los expertos en la técnica de la preparación de catalizados.

15 El agente de desulfuración utilizado de la invención se puede regenerar mediante su exposición a una atmósfera oxidante, por ejemplo aire a temperatura elevada. La presencia de vapor en la regeneración puede resultar beneficiosa.

20 En otro aspecto, el procedimiento incluye la etapa adicional de exponer el agente utilizado a oxidación a temperatura elevada para eliminar los compuestos de sulfuro y regenerar el agente para su reutilización.

25 El compuesto de azufre que se va a eliminar puede ser gas de sulfuro de hidrógeno o un mercaptano de peso molecular bajo, como un mercaptano de propil. El flujo de hidrocarburo puede ser líquido o gaseoso, o ambos, siendo algunos ejemplos el gas natural, el gas ciudad, el gas de desecho industrial, el gas de coquización, el gas de carbón, líquido o gas de planta de refinería de petróleo. También se pueden tratar los flujos efluentes de digestores de biomasa y de procesos industriales en general.

30 El procedimiento se puede realizar a presiones que oscilan desde atmosférica hasta 100 atmósferas aproximadamente, sin efectos adversos.

Se pueden mezclar las especies deseadas de conformidad con las enseñanzas de la técnica anterior, para formar composiciones para su uso en la eliminación de especies desde un diluyente hasta un flujo de proceso.

35 Se considera que se puede mejorar la efectividad de dichas especies mediante el uso de partículas de formación de poro que proporcionan niveles elevados de macroporosidad controlada.

De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, una mezcla para formar un agente para eliminar o separar una especie de un diluyente o un flujo de proceso se caracteriza por que la mezcla consiste en:

- 40
- por lo menos un compuesto de manganeso;
  - por lo menos un compuesto de cobre;
  - partículas de formación de poro.

45 Preferentemente, la mezcla adicionalmente comprende por lo menos un compuesto de cinc.

Con el fin de que la invención se comprenda mejor, se hace referencia a los ejemplos adjuntos.

**Ejemplo 1**

50 Se mezcló la composición siguiente

MnO <sub>2</sub>	4 (partes en peso)
ZnCO <sub>3</sub>	3
55 CuCO <sub>3</sub>	2
Esferas termoplásticas	0,1
60 Aglutinante	0,6
Agua	2,6

65 La mezcla resultante se extruyó a una presión baja (<0,4MPa). El extruido resultante se conformó y se trató a temperatura adecuada para proporcionar partículas de un agente con un diámetro de 3 mm, un volumen de poro de

entre 0,4 y 0,5 ml/g y un área de superficie  $>45\text{m}^2/\text{g}$ . El material fue válido en desulfuración a temperatura baja de aditivos de hidrocarburos gaseosos y líquidos.

**Ejemplo 2**

5 Se mezcló la composición siguiente

	MnO <sub>2</sub>	2 (partes en peso)
10	ZnCO <sub>3</sub>	3
	CuCO <sub>3</sub>	4
15	Esferas termoplásticas	0,1
	Aglutinante	0,6
	Agua	2,6

20 La mezcla resultante se extruyó, se conformó y se trató a temperatura adecuada para proporcionar partículas de un agente con un diámetro de 3 mm, un volumen de poro de entre 0,45 y 0,5 ml/g y un área de superficie  $>45\text{m}^2/\text{g}$ .

El material se utilizó para la desulfuración a baja temperatura de materias primas de hidrocarburos gaseosos y líquidos.

25 La Figura 1 proporciona una comparación del volumen de intrusión del material del ejemplo 1 (línea A) y del ejemplo 2 (línea B).

30 Con el fin de mostrar la efectividad de las dos especies, se realizaron una serie de experimentos para determinar la capacidad de las especies para eliminar azufre de un flujo de proceso de propano.

La Figura 2 proporciona una representación esquemática del aparato utilizado, en la que el material 1 se llenó en dos depósitos 10, 11, estando la salida 10h salida del primer depósito 10 conectada mediante el conducto 20 a la entrada 11a del segundo depósito 11.

35 El gas que se va a tratar se dirige a la entrada 10a del primer depósito 10, a través del material 1 y, a continuación, de la salida 10b y el conducto 20 a la entrada 21a del segundo depósito 11, donde se desplaza a través del material 1 con anterioridad a su salida del depósito 21 por la salida 11b, donde se analiza mediante una cromatografía de gas.

40 La Figura 3 proporciona un gráfico que muestra el rendimiento de los distintos materiales durante un tiempo de contacto de 10 minutos con el diluyente de propano, donde los datos indicados por C-1, C-2 y C-3 se refieren al material del ejemplo 1 y los datos indicados por D-1, D-2 y D-3 se refieren al material del ejemplo 2.

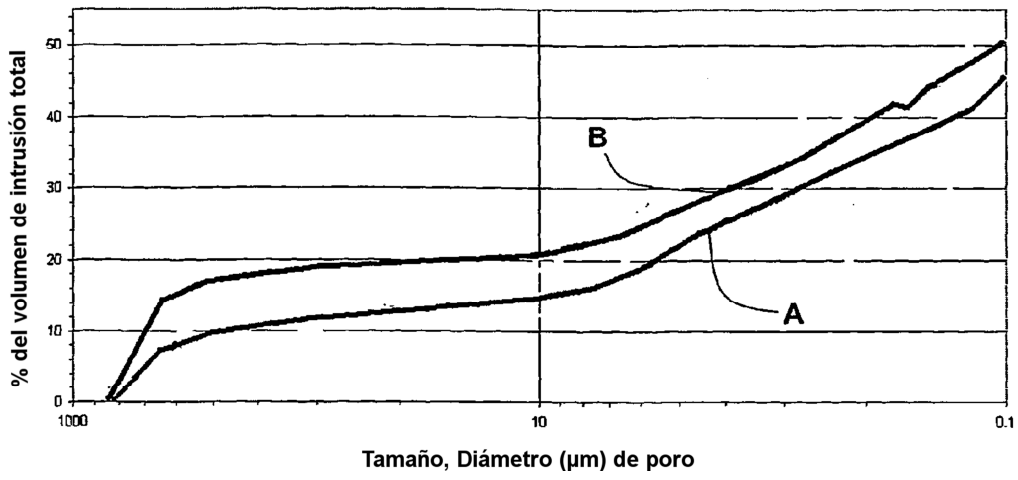
45 Obviamente, se puede utilizar una cantidad de materiales diferente de manera conjunta o aislada.

Los resultados muestran que se eliminaron cantidades significativas de especies que contenían azufre.

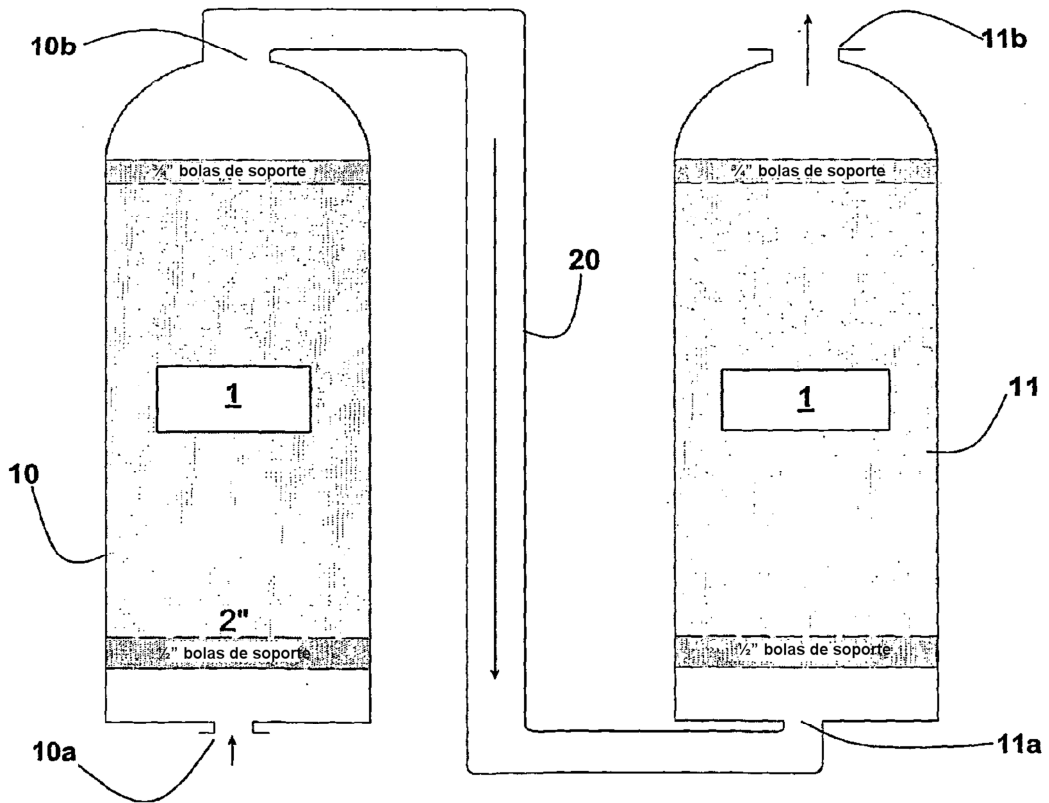
50 Se considera que se mejora la efectividad de dichas especies mediante el uso de partículas de formación de poro que proporcionen altos niveles de macroporosidad controlada.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la formación de un agente destinado a la eliminación o separación de una especie de un diluyente o un flujo de proceso, comprendiendo el procedimiento el mezclado para formar una mezcla de:
- por lo menos un compuesto de manganeso;
  - por lo menos un compuesto de cobre; y
  - tratamiento térmico de la mezcla;
- 10 caracterizado por que dicho procedimiento también comprende la adición de partículas de formación de poro a la mezcla y no comprendiendo el agente un compuesto de hierro.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la razón entre dicho por lo menos un compuesto de manganeso y dicho por lo menos un compuesto de cobre está comprendida entre 8:1 y 1:8 en peso.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, que comprende asimismo el mezclado de por lo menos un compuesto de cinc.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la razón entre el compuesto de manganeso y dicho por lo menos un compuesto de cinc está comprendida entre 8:1 y 1:8 en peso.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 4, en el que la razón entre el compuesto de manganeso y dicho por lo menos un compuesto de cobre y/o cinc está comprendida entre 3:1 y 1:3 en peso.
- 25 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente se encuentra en la forma de un extruido o granulado.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente es un agente de desulfuración.
- 30 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de formación de poro son partículas termoplásticas.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de formación de poro son esferas termoplásticas.
- 35 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que entre el 5% y el 95% del volumen total de una pasta formada por la mezcla está ocupado por esferas termoplásticas.
- 40 11. Procedimiento según la reivindicación 9 o 10, en el que entre el 10% y el 30% del volumen total de una pasta formada por la mezcla está ocupado por esferas termoplásticas.
- 45 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de manganeso se selecciona de entre óxido, hidróxido y/o carbonato.
13. Procedimiento según la reivindicación 3 o cualquiera de las reivindicaciones subordinadas a la misma, en el que dicho por lo menos un compuesto de cobre o cinc se selecciona de entre óxido, hidróxido y/o carbonato.
- 50 14. Uso de un agente para la desulfuración de un proceso o flujo de diluyente, proporcionándose el agente mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
15. Mezcla para la formación de un agente destinado a la eliminación o la separación de una especie de un diluyente o flujo de proceso, caracterizada por que la mezcla comprende:
- 55
- por lo menos un compuesto de manganeso;
  - por lo menos un compuesto de cobre;
  - partículas de formación de poro
- no comprendiendo dicho agente un compuesto de hierro.
- 60 16. Mezcla según la reivindicación 15, caracterizada por que dicha mezcla comprende adicionalmente:
- por lo menos un compuesto de cinc.



**Figura 1**



**Figura 2**



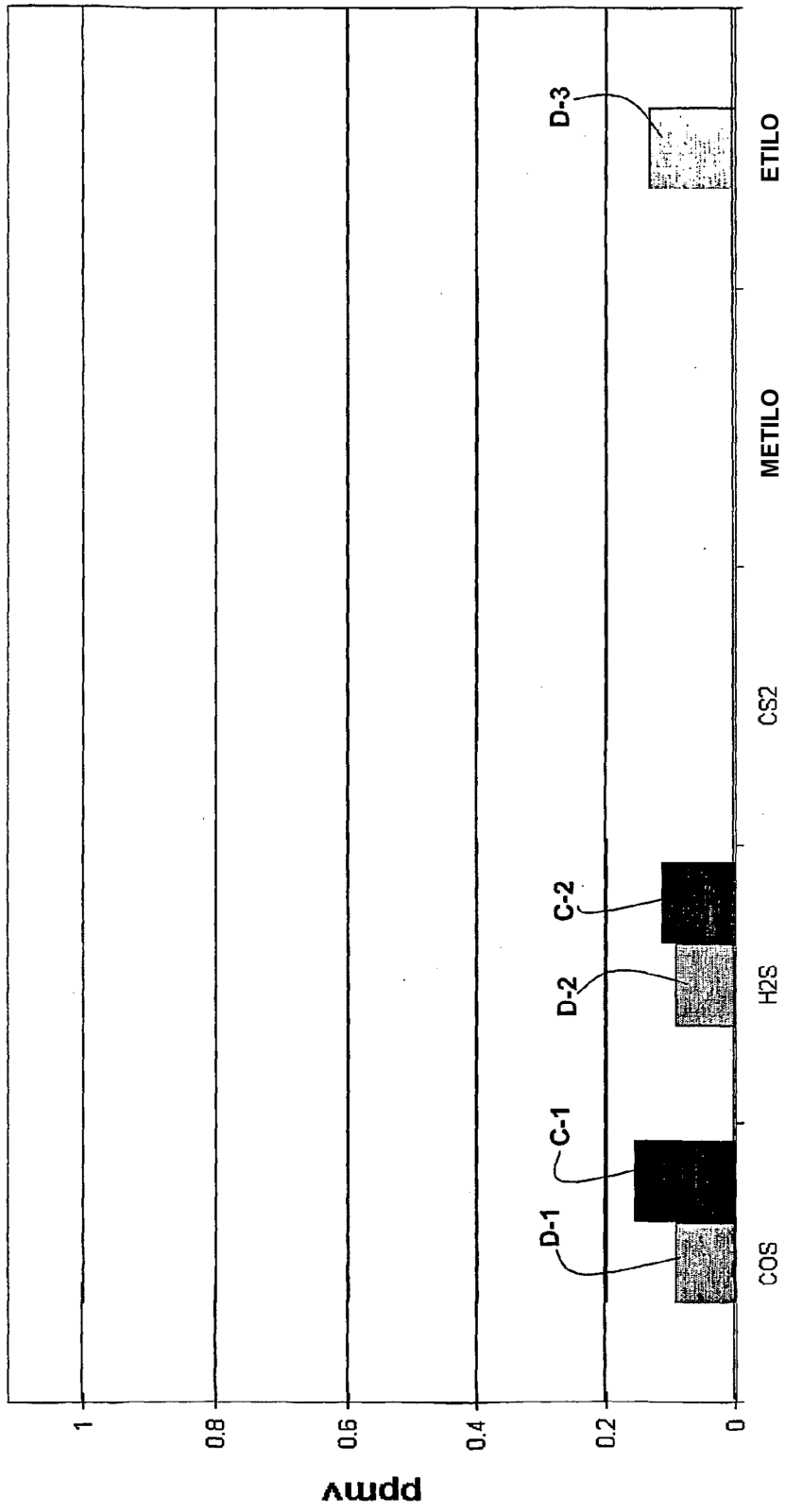


Figura 3