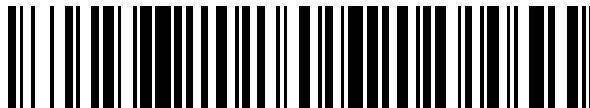


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 252**

51 Int. Cl.:

B01D 53/02 (2006.01)

C04B 35/453 (2006.01)

B01J 20/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2009 E 09793561 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2015 EP 2385872**

54 Título: **Preparación de un sólido a base de óxido de cinc utilizable para la purificación de un gas o de un líquido**

30 Prioridad:

12.01.2009 FR 0900106

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

09.07.2015

73 Titular/es:

**IFP ENERGIES NOUVELLES (100.0%)
1 & 4, Avenue de Bois-Préau
92852 Rueil-Malmaison Cedex, FR**

72 Inventor/es:

**BAZER-BACHI, DELPHINE;
CHICHE, DAVID;
LOPEZ, JOSEPH y
LELIAS, MARC-ANTOINE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

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

ES 2 540 252 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

Preparación de un sólido a base de óxido de cinc utilizable para la purificación de un gas o de un líquido

5 La presente invención se refiere al campo de las masas de captación o absorbentes y del mismo modo al de la purificación de efluentes gaseosos y líquidos tales como cargas de hidrocarburos líquidos, gases naturales, gases de síntesis que contienen, entre otros, impurezas de azufre tales como H₂S, COS, y/o CS₂, o impurezas halogenadas tales como HCl. Como consecuencia del texto, y con fines de simplificación, las expresiones masa de captación, adsorbente o sólido se usan para denominar de forma indistinta a dicho material.

10 De forma más precisa, la invención tiene como objeto un método de preparación en varias etapas de una masa de captación a base de ZnO. El sólido obtenido se presenta en forma de partículas extruidas que contienen al menos ZnO así como al menos un aglutinante. Gracias al modo de preparación de acuerdo con la invención, los sólidos obtenidos presentan propiedades de resistencia mecánica muy buenas, adaptadas para una aplicación en lecho fijo, así como capacidades mejoradas de absorción en azufre y en HCl.

15 Técnica anterior

Los gases de síntesis se pueden obtener de forma clásica por transformación del gas natural, del carbón, de residuos de hidrocarburos pesados o de la biomasa mediante procesos tales como reformado con vapor, reformado autotérmico, u oxidación parcial, o incluso por descomposición de metanol. Los gases de síntesis se pueden obtener del mismo modo por gasificación de mezclas de biomasa y/o carbón y/o residuos de petróleo (gases de síntesis obtenidos por "co-procesamiento" de acuerdo con la terminología anglosajona).

20 Por lo general se trata de mezclas que comprenden monóxido de carbono, hidrógeno, vapor de agua y dióxido de carbono. En función del tipo de carga a partir de la que se obtienen, los gases de síntesis presentan cantidades variables de impurezas tales como por ejemplo compuestos de azufre tales como H₂S, COS y/o CS₂, así como halógenos tales como cloro en forma de HCl.

25 Las impurezas de azufre así como el HCl presentes en los gases de síntesis no purificados pueden causar una corrosión acelerada de las instalaciones en las que se usan, tales como por ejemplo las turbinas de gas en las unidades de cogeneración de gas de síntesis y de electricidad (IGCC o "Gasificación Integrada en Ciclo Combinado" de acuerdo con la terminología anglosajona). Por otra parte, los gases que provienen de una instalación de cogeneración deben responder del mismo modo a especificaciones bien particulares, ligadas a las exigencias de los métodos colocados corriente abajo. Los compuestos de azufre así como los halogenados son componentes que se encuentran a menudo y que es necesario eliminar de forma.

30 Del mismo modo, estas impurezas son propensas a envenenar los catalizadores que se usan por ejemplo los procesos de síntesis de Fischer-Tropsch o en los procesos de síntesis química tales como los procesos de síntesis de metanol, o incluso a atenuar los rendimientos de los materiales usados en las pilas de combustible.

35 Por lo tanto, las exigencias en términos de pieza de los gases son muy severas. Por lo tanto, se trata de eliminar estas impurezas de azufre y de halógenos, además de otros tipos de impurezas que es conveniente eliminar del mismo modo, con el fin de que el gas no presente más que contenidos residuales. Ciertas aplicaciones, tales como por ejemplo la síntesis de Fischer-Tropsch, requieren contenidos generalmente inferiores a 10 ppb en peso para cada componente.

40 El H₂S presente en los gases naturales, en ocasiones de hasta un 20 % en volumen, por lo general se elimina con la ayuda de procesos de tipo Claus. A después de este tratamiento, por lo general permanece en el gas natural en el que contenidos de H₂S pueden no ser despreciables de acuerdo con la aplicación prevista (reformado del gas natural para la producción de hidrógeno o gas de síntesis, por ejemplo).

45 Las cargas líquidas tales como los hidrocarburos usados por ejemplo como carga de las unidades de reformado catalítico, unidades de isomerización, o unidades de generación contienen impurezas de azufre tales como H₂S así como COS y CS₂ que se trata de eliminar con el fin de proteger los catalizadores usados en las unidades en las que se usan. Las limitaciones ambientales requieren del mismo modo la eliminación de estas impurezas.

50 El HCl forma parte del mismo modo de las impurezas presentes en las naftas y en los gases que provienen de las unidades de reformado, en ocasiones hasta 20 ppm en peso.

55 El uso de sólido tal como un adsorbente o una masa de captación es una de las técnicas usadas normalmente para la purificación de gases o líquidos. De acuerdo con esta técnica, en el caso de los compuestos de azufre las impurezas a eliminar interactúan de forma química con los óxidos metálicos contenidos en la masa de captación para formar un sulfuro. Entre los sólidos usados como base de captación figuran, por ejemplo, óxidos a base de cobre, cinc, magnesio, y erró o manganeso. La alúmina y la sílice se pueden usar como soporte o como aglutinante.

60 El documento de patente francesa FR 2 295 782 B1 tiene como objeto una masa sólida utilizable para la absorción de sulfuro de hidrógeno (H₂S) y cuando proceda, sulfuro y oxisulfuro de carbono (CS₂, COS), conteniendo dicha

masa de un 20 a un 85 % en peso de óxido de cinc, calculado como ZnO, de un 0,9 a un 50 % de alúmina, calculado como Al₂O₃, y de un 2 a un 45 % de óxido de metal del grupo IIA, calculado como óxido. Esta se prepara por mezcla de un compuesto de cinc, al menos un compuesto de aluminio y al menos un compuesto de metal del grupo IIA, preferentemente un compuesto de calcio. La masa sólida que se describe en este documento de patente presenta una resistencia mecánica suficiente para contenidos de ZnO que van hasta un 80 % en peso; más allá de este contenido, la resistencia mecánica se convierte en demasiado baja y no permite un uso en lecho fijo.

El documento de patente de Estados Unidos N° 4 071 609 describe un método de preparación de una masa de captación formada exclusivamente por ZnO. Las partículas que forman la masa se obtienen por granulación a partir de un polvo de óxido de cinc y agua, sin adición de aglutinante, conduciendo la granulación a la formación de aglomerados de ZnO que a continuación se convierten en carbonato de cinc básico para el tratamiento en flujo de CO₂. El carbonato formado de este modo se descompone por último mediante un tratamiento térmico al aire, a una temperatura comprendida entre 200 y 500 °C, para conducir a la formación de ZnO, permitiendo el tratamiento térmico transmitir a las partículas el aumento de una superficie específica y una resistencia mecánica.

Además, los documentos de patente francesa FR 2 718 658 B1 y de Estados Unidos US 5 866 503, describen pastillas de absorbente que comprenden una mezcla de un óxido metálico reactivo que puede ser óxido de cinc, un óxido metálico inerte de un diluyente, una sílice de superficie específica elevada y un aglutinante. El contenido de óxido de cinc de las pastillas esta comprendido por lo general entre un 30 % en peso y un 60 o un 65 % en peso. Además, estas masas de captación se usan en forma de pastillas a una temperatura de desulfuración mínima de 426 °C para el documento de patente francesa, y de 315 °C para el documento de patente americana.

Con respecto a la deshalogenación (eliminación de los compuestos halogenados) en general, de forma clásica, se pueden usar masas de captación tales como sólidos a base de dolomita, zeolitas, alúmina es básicas o tratadas con metales alcalinos, o bien incluso óxidos de cinc. El uso de alúminas tratadas, por ejemplo con metales alcalinos, alcalinotérreos, tierras raras, y/o metales de transición, es lo más corriente para purificar bases.

El documento de Patente de Estados Unidos N° US 4 088 736 divulga un método de preparación de un sólido que comprende ZnO y alúmina y óxidos de metales del grupo IIA. Sin embargo, el documento de patente no divulga que la presión de extrusión de la pasta está comprendida entre 3 y 10 MPa, ni la presencia de un agente básico como agente que peptizante. De hecho, el nitrato de calcio usado en la solución de peptizante del ejemplo E de dicho documento de patente es ácido cuando se colocan solución tal como es el caso en el ejemplo E. Además, el agente de nitrato de cromo hace que esta solución sea todavía más ácida. Además, el documento de patente de Estados Unidos US 4 088 736 no describe el uso de dicho sólido para tratar gases halogenados.

Resumen de la invención:

El proceso de preparación de acuerdo con la invención permite obtener sólidos a base de ZnO que se pueden usar para la desulfuración y/o la eliminación de compuestos halogenados de cargas gaseosas y líquidas. En particular, los sólidos obtenidos de acuerdo con dicho proceso presentan propiedades de resistencia mecánica elevadas, y esto mismo en el caso de los sólidos para los que el contenido de ZnO es superior a un 85 % en peso.

Por lo tanto, se puede usar un solo método cualquiera que sea el contenido de ZnO, lo que permitió tener sólidos que presentan una buena resistencia mecánica y que por lo tanto se pueden utilizar en lecho fijo.

El método de acuerdo con la invención comprende al menos las etapas de acuerdo con la reivindicación 1.

Dicho proceso de preparación permite obtener sólidos que presentan aumento de las capacidades de azufre, que se pueden usar de forma ventajosa para desulfurar cualquier carga gaseosa o líquida que contiene H₂S. Además, estos permiten eliminar el COS y/o el CS₂ presentes en ocasiones. Los sólidos obtenidos de acuerdo con dicho proceso cuyo contenido de ZnO es superior a un 85 % en pesos se adaptan particularmente a este uso.

En particular, el sólido obtenido se puede usar para purificar por ejemplo gases naturales, gases de síntesis usados en los procesos de síntesis química, los procesos de síntesis de Fischer-Tropsch, las unidades de cogeneración, así como hidrocarburos líquidos.

Otra ventaja del sólido de acuerdo con la invención es que presenta una capacidad de sulfuración elevada desde 150 °C, y de este modo permite purificar un gas de síntesis de manera muy exhaustiva en condiciones ventajosas, casi idénticas en términos de presión, temperatura y caudal a los usados en la unidad de Fischer-Tropsch colocara corriente abajo. Además, el sólido preparado de este modo se puede regenerar en ocasiones después de su uso.

Además, el método de acuerdo con la invención permite obtener sólidos que presentan una capacidad de eliminación de los compuestos halogenados (por ejemplo, capacidades de descloración) mejorada desde las temperaturas bajas, es decir, a partir de 20 °C, y por lo tanto permiten purificar un gas o un líquido en condiciones representativas de un gas o de un líquido en la salida de una columna de estabilización de un reformador catalítico. En este caso figurado, se puede usar de forma ventajosa un sólido que posee un contenido de ZnO comprendido entre un 30 % en peso y un 95 % en peso, preferentemente entre un 40 % en peso y un 90 % en peso.

Descripción detallada

La invención tiene como objeto un proceso de preparación de un sólido a base de óxido de cinc que permite eliminar impurezas de azufre y alojen hadas de un gas, que comprende las etapas siguientes:

- a) mezcla previa de los polvos que comprenden al menos un polvo de ZnO y al menos un aglutinante,
- b) amasado de una pasta obtenida por:
 - i. puesta en contacto de los polvos mezclados previamente, y de una solución que contiene un agente peptizante, lo que conduce a la obtención de una pasta (peptización),
 - ii. amasado de la pasta,
- c) extrusión de la pasta obtenida en la etapa b) a una presión comprendida entre 3 y 10 MPa,
- d) secado de las sustancias extruidas obtenidas en la etapa c) a una temperatura comprendida entre 70 y 160 °C con una duración comprendida entre 1 y 24 horas,
- e) calcinación de las sustancias extruidas secadas a una temperatura comprendida entre 200 y 800 °C con una duración variable entre 1 y 6 horas, en un flujo gaseoso que comprende oxígeno.

Dicho sólido a base de óxido de cinc se presenta en forma de partículas extruidas que comprende al menos:

- de un 30 % en peso a un 98 % en peso, preferentemente de un 40 % en peso a un 97 % en peso, de manera más preferente entre un 60 % en peso y un 95 % en peso, y de manera muy preferente entre un 85 % en peso y un 95 % en peso de ZnO,
- de un 1 % en peso a un 70 %, preferentemente de un 3 % en peso a un 60 % en peso, de manera más preferente de un 5 % en peso a un 40 % en peso, y de manera muy preferente de un 5 % en peso a un 15 % en peso de un aglutinante.

Estos contenidos en % en peso se expresan con relación al peso total del sólido preparado por medio del método de acuerdo con la invención.

El método de preparación del sólido de acuerdo con la invención permite obtener sólidos cuya resistencia mecánica medida con el ensayo de aplastamiento grano a grano (EGG) es superior o igual a 0,9 daN.mm⁻¹ cualquiera que sea el contenido de ZnO usado.

Además, los sólidos obtenidos presentan rendimientos de desulfuración mejorados en comparación con el tratamiento de los gases y los líquidos que contienen los compuestos H₂S, COS y CS₂.

En particular, dichos sólidos presentan una capacidad de azufre antes de la perforación, medida con un ensayo de perforación realizado con un gas formado por un 0,9 % de H₂S en el hidrógeno, a una temperatura de 200 °C, a presión atmosférica, con una velocidad volumétrica por hora de 2600 h⁻¹, superior a 0,06 gramos de azufre por gramo de sólido, incluso a 0,08 o incluso 0,10 gramos de azufre por gramo de sólido, y de forma ventajosa superior a 0,12 gramos de azufre por gramo de sólido.

Además, los sólidos preparados por medio del método de acuerdo con la invención presentan aumento de los rendimientos de eliminación de compuestos halogenados, en particular en lo que respecta al tratamiento de los gases y los líquidos que contienen cloruro de hidrógeno o ácido clorhídrico (HCl). En particular, dichos sólidos presentan una capacidad de cloro, medida del mismo modo con un ensayo de perforación con un gas formado por 500 ppm en volumen de H₂O y 500 ppm en volumen de HCl en nitrógeno, a una temperatura de 30 °C, a presión atmosférica, con una velocidad volumétrica por hora (VVH) de 1600 h⁻¹, superior a 0,08 g de cloro por gramo de sólido, incluso a 0,10 g de cloro por gramo de sólido, además incluso superior a 0,20 g de cloro por gramo de sólido, y de forma ventajosa superior a 0,25 g de cloro por gramo de sólido.

Con respecto al uso del sólido preparado por medio del método de acuerdo con la invención en un proceso de desulfuración, el contenido de ZnO de dicho sólido está comprendido preferentemente entre un 60 % en peso y un 95 % en peso, y de manera muy preferente entre un 85 % en peso y un 95 % en peso de ZnO.

Con respecto al uso del sólido preparado por medio del método de acuerdo con la invención en un proceso de deshalogenación, el contenido de ZnO de dicho sólido está comprendido preferentemente entre un 30 % en peso y un 98 % en peso, de manera más preferente entre un 40 % en peso y un 80 % en peso, de manera más preferente entre un 50 % en peso y un 70 % en peso de ZnO.

Fuente de ZnO:

Las fuentes de ZnO disponibles en el mercado se obtienen generalmente de dos grandes métodos industriales de fabricación de óxido de cinc: el método indirecto o método francés y el método directo o americano.

De forma inicialmente preferente, el método francés consiste, en la base, en un calentamiento del cinc a una temperatura próxima a su punto de ebullición. Los vapores generados de este modo se oxidan por combustión en el aire. La flor de cinc se aspira con ventiladores y se envía a grandes cámaras en las que las partículas se encuentran clasificadas gracias a particiones en función de su tamaño. Este método conduce a productos de una pureza muy elevada cuya calidad no depende más que de la pureza inicial del metal.

El origen del método directo se remonta a 1852 (The New Jersey Zinc Company). En este caso, la materia prima es el mineral de cinc, es decir, a menudo sulfuros, carbonato silicatos de cinc. Este mineral, mezclado con carbono se carga en un horno en el que circula una corriente de aire. El calor que proviene de la combustión del carbón permite la reducción del mineral y la volatilización del cinc. Estos vapores se oxidan a continuación con el anhídrido carbónico del oxígeno enviado en exceso. Al igual que para el método francés, los humos de óxido se aspiran y se conducen a grandes zonas para recuperar partículas clasificadas por tamaño. Sin embargo, aunque este método es más económico, conduce a un óxido de cinc menos puro.

En la bibliografía se describen otros numerosos métodos de preparación: por ejemplo, por deshidratación de hidróxido de cinc obtenido por precipitación, por descomposición de diferentes precursores del cinc, tanto si se obtienen en el mercado como si se obtienen por una precipitación preliminar.

Los óxidos de cinc disponibles en el mercado se pueden usar en la fabricación del sólido o de la masa de captación de acuerdo con la invención. Los polvos de óxido de cinc usados para la fabricación del sólido de acuerdo con la invención presentan habitualmente una superficie específica (determinada por adsorción-desorción de nitrógeno) comprendida entre 10 y 80 m²/g aproximadamente, lo más a menudo entre 30 y 60 m²/g.

Aglutinante:

Durante la fabricación del sólido de acuerdo con la invención, el polvo de ZnO se asocia a al menos un aglutinante con el fin de permitir la conformación de dicho sólido y de transmitirle una buena resistencia mecánica.

La proporción de aglutinante obtenidas durante la fabricación es inferior o igual a un 60 % en peso (expresado sobre la base de la materia seca total), y depende de la aplicación objetivo, preferentemente inferior o igual a un 5 % en peso.

Con respecto a la aplicación del sólido de acuerdo con la presente invención en un proceso de desulfuración, el contenido de aglutinante de las partículas está comprendido preferentemente entre un 1 % en peso y un 15 % en peso.

Con respecto a la aplicación la aplicación del sólido de acuerdo con la presente invención en un proceso de deshalogenación, el contenido de aglutinante de las partículas está comprendido preferentemente entre un 20 y un 60 % en peso y de manera incluso más preferente, el mismo está comprendido entre un 30 y un 50 % en peso.

El sólido de acuerdo con la invención comprende al menos un aglutinante. Se podrán usar los aglutinantes bien conocidos por el experto en la materia; de forma ventajosa, por ejemplo, se elige entre una alúmina o un precursor de alúmina, que es preferentemente boehmita, sílice, o una arcilla tal como por ejemplo una caolinita, una montmorillonita, una bentonita o una esmectita. Es totalmente posible combinar un aglutinante de tipo "alúmina" y un aglutinante de tipo "arcilla". De acuerdo con un modo preferente de fabricación del sólido de acuerdo con la invención, el aglutinante es una arcilla de tipo caolinita, por ejemplo la arcilla de Provins.

Método de preparación:

El sólido preparado por medio del método de acuerdo con la invención se obtiene poniendo en contacto al menos un polvo de ZnO, un aglutinante y una solución que contiene un agente peptizante de acuerdo con un método en particular.

La invención se refiere por lo tanto a un método de preparación de un sólido que comprende ZnO y un aglutinante, en el que dicho método comprende las etapas siguientes:

- a) mezcla previa de los polvos que comprenden al menos un polvo de ZnO y al menos un aglutinante,
- b) amasado de una pasta obtenida por:
 - i. puesta en contacto de los polvos mezclados previamente, y de una solución que contiene un agente peptizante, lo que conduce a la obtención de una pasta (peptización),
 - ii. amasado de la pasta,
- c) extrusión de la pasta obtenida en la etapa b) a una presión comprendida entre 3 y 10 MPa,
- d) secado de las sustancias extruidas obtenidas en la etapa b) a una temperatura comprendida entre 70 y 160 °C con una duración comprendida entre 1 y 24 horas,
- e) calcinación de las sustancias extruidas secadas a una temperatura comprendida entre 200 y 800 °C con una duración variable entre 1 y 6 horas, en un flujo gaseoso que comprende oxígeno.

Descripción de la etapa a:

5 La etapa a consiste en una mezcla de polvos, preferentemente en seco, por ejemplo en una amasadora o en otro tipo de mercado. Esta etapa, realizada preferentemente sin adición de líquido, permite obtener una mezcla homogénea de los componentes pulverulentos.

Descripción de la etapa b:

10 La etapa b consiste en la puesta en contacto de los polvos mezclados previamente durante la etapa a con una solución que contiene un agente peptizante. Esta etapa, que permite la obtención de una pasta, tiene como objetivo la peptización de los componentes. La etapa b, que comprende una peptización, se puede realizar de acuerdo con dos variantes de la presente invención, que se diferencian en la constitución de la solución obtenida durante dicha etapa.

15 De acuerdo con la invención, la peptización se obtiene con la ayuda de una solución que contiene un agente peptizante básico con el fin de permitir:

- la dispersión de los componentes, el ZnO y el o los aglutinante(s),
- una disolución parcial de los componentes,
- 20 - una disminución consiguiente del tamaño de los cristales de ZnO presentes en el sólido.

25 Preferentemente, esta primera variante se realiza en ausencia de agente dopante. Por agente dopante, se entiende un elemento mineral susceptible de adsorberse sobre la superficie de las partículas de ZnO y/o de incorporarse en la estructura cristalina del ZnO.

30 Bajo la acción de la solución acuosa que contiene el agente peptizante básico, se ven favorecidos los fenómenos de dispersión y de disolución de las partículas de aglutinante y de ZnO que se producen durante la etapa de amasado por puesta en contacto de los diferentes componentes. Sin desear queda ligado de manera restrictiva a teoría alguna, sin embargo es posible plantear la hipótesis de que una mejor dispersión tanto del ZnO como de las partículas de aglutinante va en el sentido de la mejora de la resistencia mecánica obtenida en última instancia con dicho método de preparación.

35 Además, es particularmente ventajoso el uso de un agente peptizante básico durante la preparación de sólidos que contienen ZnO usados para la desulfuración de cargas gaseosas o líquidas. De hecho, se ha encontrado que el uso de un agente peptizante básico para la elaboración de sólido de acuerdo con esta solicitud permite obtener un aumento sustancial de las capacidades de azufre de los sólidos usados para la desulfuración, con respecto a los sólidos de la técnica anterior.

40 En el contexto de la invención, la peptización se obtiene con la ayuda de una solución acuosa básica que contiene una base inorgánica tal como sosa, potasa, amoníaco. De acuerdo con un modo de preparación ventajoso, la base inorgánica es la sosa.

45 En este caso, el pH de la solución usada (medir la temperatura ambiente) es superior a 8, preferentemente la 10, de manera incluso preferente superior a 12. Estos valores de pH se obtienen generalmente teniendo en cuenta una relación de cantidad de base / cantidad de ZnO comprendida entre un 1 y un 10 % en peso, preferentemente comprendida entre un 2 y un 8 % en peso.

50 De acuerdo con una segunda variante del método de preparación de acuerdo con la invención, la peptización se obtiene de forma ventajosa con la ayuda de una solución que contiene un agente peptizante básico y al menos un agente dopante.

55 Por agente dopante, se entiende un elemento mineral susceptible de adsorberse sobre la superficie de las partículas de ZnO y/o de incorporarse en la estructura cristalina del ZnO. Los agentes dopantes pueden ser, por ejemplo, iones alcalinos o alcalinotérreos, o pueden pertenecer a la serie de los metales de transición. De forma preferente, el agente dopante es un ión alcalino o alcalinotérreo y de manera muy preferente, el agente dopante es el ión sodio Na⁺.

En el contexto de la invención, la peptización se realiza de forma ventajosa con el fin de permitir:

- 60 - la dispersión de los componentes, el ZnO y el o los aglutinante(s),
- una disolución parcial de los componentes,
- un dopaje del material activo, en el caso del óxido de cinc de acuerdo con la presente invención, en comparación con la absorción de los compuestos de azufre y halogenados.

65 De forma clásica y de acuerdo con la técnica anterior, un agente peptizante solo se usa durante la conformación de la masa. En el contexto de la invención, la peptización se realiza preferentemente con la ayuda de una solución

5 acuosa que contiene conjuntamente un agente peptizante y de un compuesto que contiene un elemento mineral dopante o bien con la ayuda de un compuesto que presenta el doble efecto de agente dopante/peptizante. De acuerdo con un modo ventajoso de preparación, la sosa actúa, debido a su composición, a la vez tanto como agente peptizante y como agente dopante ya que el elemento Na⁺ se proporciona entonces por el agente peptizante de sosa en el sistema. Esto es lo mismo para las fases minerales que permiten los mismos efectos.

10 Gracias a la acción combinada del agente peptizante y del dopante, se ven favorecidos los fenómenos de dispersión y de disolución de las partículas de aglutinante y de ZnO que funcionan durante la etapa de amasado por puesta en contacto de los diferentes componentes. Sin desear queda ligado de manera restrictiva a teoría alguna, sin embargo es posible plantear la hipótesis de que una mejor dispersión tanto del ZnO como de las partículas de aglutinante va en el sentido de la mejora de la resistencia mecánica y de las capacidades del azufre y del cloro de las partículas obtenidas en última instancia con dicho método de preparación y que constituye la masa de captación de acuerdo con la invención.

15 Por lo general, el elemento mineral dopante se introduce en la solución acuosa usada para la dispersión y la peptización de los componentes ZnO y aglutinante(s) durante el amasado. El contenido de elemento mineral dopante introducirlo en el seno de las partículas finales por lo general está comprendido entre un 0,1 y un 10 % en peso con respecto a la masa seca de ZnO usada, preferentemente entre un 0,5 y un 6 % en peso.

20 La peptización se realiza en medio básico, con la ayuda de una solución que contiene una base inorgánica elegida entre sosa, potasa, amoníaco.

25 De acuerdo con la invención, la peptización se realiza usando una solución acuosa básica. El pH de la solución (medir la temperatura ambiente) es superior a 8, preferentemente a 10, de manera incluso preferente superior a 12. Estos valores de pH se obtienen generalmente teniendo en cuenta una relación de cantidad de base / cantidad de ZnO comprendida entre un 1 y un 8 % en peso, preferentemente comprendida entre un 2 y un 8 % en peso.

30 La cantidad de solución líquida usada se ajustan con el fin de obtener, después de la peptización y sea cual sea la variante realizada, una pasta que no fluye pero que tampoco es demasiado seca con el fin de permitir la extrusión durante la etapa c en estas condiciones apropiadas de presión bien conocidas por el experto en la materia y que dependen del equipo de extrusión usado. Por lo general, la presión de extrusión es superior a 1 MPa, y está comprendida preferentemente entre 3 MPa y 10 MPa.

35 La puesta en contacto de los reactivos (ZnO, aglutinante, solución acuosa que contiene el agente peptizante y el agente dopante) se realiza por amasado, en proceso discontinuo un proceso continuo. Para el amasado en proceso discontinuo, el experto en la materia sabe cómo usar, por ejemplo, una amasadora equipada con brazos en Z, con rodillos o con levas, pero del mismo modo se puede usar cualquier otro equipo de amasado.

40 En primer lugar, los polvos (ZnO y aglutinante) se mezclan previamente antes de la introducción de la solución acuosa que contiene el agente peptizante básico. Ya sea para el óxido de cinc o para el aglutinante, sin embargo es bastante posible realizar mezclas de varias fuentes de ZnO y/o de aglutinante de tipo alúmina o arcilla.

45 Además, es posible, en el transcurso del amasado, incorporar uno o varios adyuvantes de extrusión, lo que permite de este modo mejorar el flujo de la pasta en la matriz durante la extrusión. Estos adyuvantes, bien conocidos por el experto en la materia, se pueden elegir, por ejemplo, entre ácidos alifáticos monocarboxílicos, compuestos aromáticos de alquilo, sales del ácido sulfónico, ácidos grasos, polivinil piridina, alcohol polivinílico, metilcelulosa.

50 Estos adyuvantes se añaden generalmente a un contenido comprendido entre un 1 y un 20 % en peso, preferentemente comprendido entre un 2 y un 10 % en peso, sobre la base de la masa total de los componentes introducidos en la amasadora.

55 La duración del amasado está comprendida generalmente entre 5 y 60 min, preferentemente entre 20 y 50 min. La velocidad de rotación de los brazos de la amasadora está comprendida entre 10 y 75 vueltas/minuto, de forma preferente entre 25 y 50 vueltas/minuto.

Descripción de la etapa c:

60 Después de la etapa de amasado, la pasta se extruye, por ejemplo en una extrusora de tipo pistón, de un solo tornillo o de doble tornillo. En el caso de un modo de preparación de forma continua, el amasado se puede acoplar con la extrusión en un mismo equipo. De acuerdo con esta realización, la extrusión de la pasta amasada se puede realizar bien por extrusión directamente en la parte final de la abrasadora continua de tipo doble tornillo por ejemplo, o bien mediante la vinculación de una o varias amasadas de forma discontinua con una extrusora. La geometría de la matriz, que transmite su forma a los elementos extruidos, se puede elegir entre las matrices bien conocidas por el experto en la materia. Por lo tanto, pueden ser por ejemplo, de forma cilíndrica, trilobulada, cuadrilobulada, acanalada o con ranuras.

Descripción de la etapa d:

5 Los elementos extruidos obtenidos se secan a continuación a una temperatura comprendida generalmente entre 70 y 160 °C con una duración que varía entre 1 y 24 h. El secado se puede realizar de forma ventajosa al aire o bien preferentemente al aire húmedo.

Descripción de la etapa e:

10 Los elementos extruidos obtenidos se tratan a continuación en un flujo gaseoso que comprende oxígeno, por ejemplo se calcinan preferentemente al aire, o incluso se tratan con temperatura en presencia de una mezcla gaseosa que comprende un gas inerte (por ejemplo nitrógeno) y oxígeno. La mezcla gaseosa usada comprende preferentemente al menos un 5 % en volumen, incluso preferentemente al menos un 10 % en volumen de oxígeno.

15 La temperatura de dicho tratamiento está comprendida por lo general entre 200 y 800 °C, preferentemente entre 300 y 600 °C con una duración comprendida entre 1 y 6 h, preferentemente entre 2 y 4 h.

Después de la calcinación, los elementos extruidos presentan un diámetro comprendido entre 1 y 5 mm, de manera preferente entre 1,5 y 3,5 mm.

20 Obteniendo el sólido de acuerdo con la invención por extrusión, la forma de las partículas se aproxima a la de una varilla cilíndrica pero no se excluye que las partículas, por ejemplo, se introduzcan a continuación en un equipo que permita redondear su superficie, tal como un bisel o cualquier otro equipo que permita su esferonización.

Propiedades de los sólidos preparados:

25 En lo que respecta a sus propiedades mecánicas, éstas se determinan con el que ensayo de aplastamiento grano a grano que se describe con el método D 4179-88a de la norma ASTM. Este consiste en medir la fuerza de rotura de cada partícula de una muestra representativa que comprende al menos 50 partículas. El resultado se pondera con la longitud del elemento extruido.

30 El valor de EGG es la media de las fuerzas de rotura medidas y reducidas a la unidad de longitud del elemento extruido (expresada en daN.mm⁻¹) para el conjunto de las partículas de la muestra.

35 En el caso de la masa de captación de acuerdo con la invención, el valor de EGG es superior a 0,9 daN.mm⁻¹ (decaNewton por milímetro de longitud de elemento extruido), preferentemente superior a 1,0 daN.mm⁻¹.

40 La capacidad de azufre del sólido de acuerdo con la invención se mide con un ensayo de perforación cuyas condiciones se describen a continuación. El ensayo se realiza a una temperatura de 200 °C, a presión atmosférica, y con una velocidad volumétrica por hora (VVH) de 2600 h⁻¹. El gas usado para el ensayo contiene un 0,9 % de H₂S y 50 ppm en vol. de COS en el hidrógeno. Los contenidos de H₂S y de COS presentes en el gas a la salida del reactor, que contiene la masa de captación usada para el ensayo, se determinan por cromatografía en fase gaseosa.

45 La capacidad de azufre de los sólidos de acuerdo con la invención se determina realizando un balance de materia. La capacidad de sulfuración, tal como se define de acuerdo con la presente invención, corresponde a la cantidad de azufre acumulado por el sólido antes de la perforación (es decir, al tiempo *t_p* indicado en la figura 1 que se comenta a continuación), siendo esta última calculada con la ayuda de la relación siguiente:

$$q_s = M_s D_{H_2S}^E \int_0^{t_p} \left(1 - \frac{C_{H_2S}^S}{C_{H_2S}^E} \right) dt$$

50 con:

- q_s*: la masa de azufre captada por el sólido (en g),
- D_{H₂S}^E*: el caudal de los compuestos de azufre que entran (en mol.min⁻¹),
- M_s*: la masa molar del azufre (en g.mol⁻¹),
- 55 *C_{H₂S}^E*: el contenido de compuestos de azufre del gas en la entrada,
- C_{H₂S}^S*: el contenido de compuestos de azufre en la salida del reactor,
- t_p*: el tiempo necesario para la perforación de los compuestos de azufre (en min) tal como se representa en la figura 1.

60 En la figura 1, *t_p* es el tiempo de perforación y *t_f*, el tiempo de fin de perforación. La capacidad de azufre del sólido sometido a ensayo viene dada por la relación:

$$C_s = \frac{q_s}{m}$$

con m la masa de absorbente obtenida durante el ensayo.

5 La capacidad de cloración de la masa de acuerdo con la invención se mide con un ensayo de perforación cuyas condiciones se describen a continuación. El ensayo se realiza a una temperatura de 30 °C, a presión atmosférica, y con una velocidad volumétrica por hora (VVH) de 1600 h⁻¹. El gas usado para el ensayo está formado por 500 ppm de H₂O y por 500 ppm de HCl en el nitrógeno. El contenido de HCl presente en el gas en la salida del reactor, el que contiene la masa de captación usada para el ensayo, se determina por volumetría con NaOH. La capacidad de cloración de las masas de captación de acuerdo con la invención se determina realizando un balance de materia. La capacidad de cloración, tal como se define con respecto a la presente invención, corresponde a la cantidad de cloro acumulado por el sólido después de la perforación (es decir, en el tiempo *t_f* de la figura 1), determinándose la mismo mediante el cálculo de la cantidad de HCl que ha reaccionado con NaOH así como por análisis del sólido después de la reacción.

15 La invención también tiene como objeto el uso del sólido tal como se ha descrito anteriormente en lo que se refiere a su composición y su método de obtención.

20 El sólido preparado por medio del método de acuerdo con la invención se puede usar para purificar cualquier carga gaseosa o líquida que contenga entre otros, compuestos de azufre tales como H₂S, COS y/o CS₂. Dicho sólido se puede obtener del mismo modo con el fin de determinar el HCl presente en los efluentes líquidos o gaseosos.

25 El sólido se usa poniendo en contacto la carga gaseosa a tratar con dicha masa en un reactor, que puede ser bien un reactor en el lecho fijo, o bien un reactor radial, o incluso bien un reactor en hecho fluidizado.

En el contexto de la solicitud que se refiere a la desulfuración de carga gaseosa o líquida, las condiciones de uso de dicho sólido son preferentemente tales que la presión está comprendida entre 0,1 y 25 MPa, preferentemente entre 0,1 y 15 MPa, y la temperatura está comprendida entre 100 y 450 °C.

30 El sólido preparado de acuerdo con la invención se puede usar para purificar cargas gaseosas tales como por ejemplo las obtenidas en las instalaciones de cogeneración, en las unidades de síntesis química tales como las unidades de síntesis de metanol, o de líquidos tales como los hidrocarburos usados como cargas en las unidades de reformado catalítico, isomerización, o hidrógeno.

35 En las instalaciones de cogeneración, el gas de síntesis se usa por lo general a una presión comprendida entre 1 y 10 MPa, y a una temperatura comprendida entre 100 y 280 °C.

40 La síntesis de metanol por lo general se realiza en los métodos más recientes a una presión comprendida entre 1 y 15 MPa, preferentemente comprendida entre 5 y 10 MPa y a una temperatura comprendida entre 150 y 300 °C, preferentemente comprendida entre 220 y 280 °C.

45 En particular, el sólido preparado de acuerdo con la invención se puede usar de forma ventajosa para purificar la carga de una unidad de síntesis de Fischer-Tropsch, usando un reactor que funciona a una presión comprendida por lo general entre 0,1 y 15 MPa, preferentemente comprendida entre 1,5 y 5,0 MPa, alguna temperatura no más a menudo comprendida entre 150 y 400 °C, preferentemente entre 170 y 350 °C.

50 En el contexto de la solicitud que se refiere a la eliminación de los compuestos halogenados (por ejemplo la descloración) de una carga gaseosa o líquida, las condiciones de uso de dichos sólidos son preferentemente de modo tal que la presión está comprendida entre 0,1 y 10 MPa, preferentemente entre 1 y 5 MPa, y la temperatura está comprendida entre 20 y 190 °C.

55 Por lo tanto, la invención se refiere del mismo modo al uso del sólido preparado por medio del método de preparación de acuerdo con la invención, para desulfurar un gas o un líquido, a una sembradura comprendida entre 100 y 450 °C y una presión comprendida entre 0,1 y 25 MPa.

La invención también se refiere al uso del sólido preparado por medio del método de preparación de acuerdo con la invención, para eliminar los compuestos halogenados de la carga gaseosa o líquida, a una temperatura comprendida entre 20 y 190 °C, y una presión comprendida entre 0,1 y 10 MPa.

60 Ejemplos

Ejemplos 1 y 2 (comparativos):

65 Las masas de captación con referencias 1 y 2 se preparan por amasado-extrusión, de acuerdo con el modo de operación siguiente:

● Ejemplo 2 (comparativo):

Este ejemplo describe características y rendimientos del sólido 3, para el que se usa un ZnO disponible en el mercado, y el aglutinante es una arcilla de tipo caolinita. Los contenidos en masa de ZnO y de arcilla del sólido 3 son respectivamente de un 95 y de un 5 % en peso.

En el transcurso de la extrusión, la presión varía entre 3,8 y 5,6 MPa para el sólido 3.

Los elementos extruidos se calcinan durante 2 h a 500 °C.

Tabla 2

| Denominación | Índice de ZnO (%) | Aglutinante | Índice de HNO ₃ (%) | Azufre captado a t_p (gS/gsólido) | EGG (daN.mm ⁻¹) |
|--------------|-------------------|-------------|--------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| sólido 3 | 95 | arcilla | 2 | 0,053 | 0,6 |

La capacidad de azufre del sólido permanece en un nivel bajo en comparación con la de los sólidos de acuerdo con la invención.

Ejemplos 3 a 8 (de acuerdo con la invención):

En los ejemplos 3 a 8, los sólidos de acuerdo con la invención se preparan de acuerdo con el modo de operación siguiente:

a) mezcla previa de los polvos que comprenden el polvo de ZnO y el aglutinante en una amasadora por puesta en rotación de los brazos de dicha amasadora.

b) amasado de la pasta obtenida por

i. puesta en contacto de los polvos mezclados previamente, y de la solución que contiene el agente peptizante en ocasiones con la adición de un compuesto inorgánico, lo que conduce a la obtención de una pasta (peptización).

ii. amasado de la pasta en una amasadora provista de brazos con levas, durante 30 minutos con una velocidad de rotación de los brazos de 25 vueltas.min⁻¹.

c) extrusión de la pasta obtenida en la etapa b) con la ayuda de una extrusora de tipo pistón con cilindros de 3 mm de diámetro, y una longitud de 5 a 10 mm a una presión variable de acuerdo con los sólidos.

d) secado al aire de los extruidos obtenidos en la etapa b) a una temperatura de 80 °C con una duración de 15 horas.

e) calcinación a una temperatura variable de acuerdo con los ejemplos con una duración de 2 horas, en flujo de aire.

Para los ejemplos se usó un aglutinante de tipo boehmita o arcilla, según el caso.

De acuerdo con los ejemplos, se usó una solución de peptizante de naturaleza variable.

La formulación de los sólidos 4 a 8 corresponde a un 95 % en peso de ZnO, y un 5 % en peso de aglutinante.

El sólido 9 se prepara de acuerdo con el mismo modo de operación, siendo la cantidad de ZnO usada de un 58 % en peso con respecto a la masa total de sólido.

La resistencia mecánica de los elementos extruidos se determina con un ensayo mecánico de tipo aplastamiento grano a grano tal como se ha descrito anteriormente.

● Ejemplo 3 (invención):

Este ejemplo describe las propiedades del sólido 4, para el que se usó el mismo ZnO disponible en el mercado en los ejemplos precedentes, y el aglutinante es una boehmita disponible en el mercado.

La peptización se realiza con la ayuda de una solución de sosa NaOH, el índice de la base NaOH expresado con respecto a la masa de ZnO introducida se fija en un 2 % en peso. De este modo, el contenido en masa de ión sodio Na⁺ es de un 1,2 % con respecto a la cantidad de ZnO introducido.

La presión de extrusión está comprendida entre 5,0 y 8,0 MPa.

Los elementos extruidos se calcinan durante 2 h a 650 °C.

Tabla 3

| Denominación | Índice de ZnO (%) | Aglutinante | Índice de NaOH (%) | Índice de Na ⁺ (%) | Azufre captado a t_p (gS/gsólido) | EGG (daN.mm ⁻¹) |
|--------------|-------------------|-------------|--------------------|-------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| sólido 4 | 95 | boehmita | 2 | 1,2 | 0,107 | 1,1 |

● Ejemplo 4 (invención):

Este ejemplo describe las propiedades del sólido 5, para el que se usa un ZnO disponible en el mercado, y el aglutinante es una arcilla de tipo caolinita.

La peptización se realiza con la ayuda de una solución de sosa NaOH, el índice de la base NaOH expresado con respecto a la masa de ZnO introducida se fija en un 4 % en peso. De este modo, el contenido en masa de ión sodio Na⁺ es de un 2,4 % con respecto a la cantidad de ZnO introducido.

En el transcurso de la extrusión, la presión varía entre 5,0 y 8,0 MPa.

Los elementos extruidos se calcinan durante 2 h a 500 °C.

Tabla 4

| Denominación | Índice de ZnO (%) | Aglutinante | Índice de NaOH (%) | Índice de Na ⁺ (%) | Azufre captado a <i>t_p</i> (gS/gsólido) | EGG (daN.mm ⁻¹) |
|--------------|-------------------|-------------|--------------------|-------------------------------|--|-----------------------------|
| sólido 5 | 95 | arcilla | 4 | 2,4 | 0,142 | 1,1 |

● Ejemplo 5 (invención):

Este ejemplo describe las propiedades del sólido 6, para el que se usa un ZnO disponible en el mercado, y el aglutinante es una boehmita.

La peptización se realiza con la ayuda de una solución de sosa NaOH, el índice de la base NaOH expresado con respecto a la masa de ZnO introducida se fija en un 4 % en peso. De este modo, el contenido en masa de ión sodio Na⁺ es de un 2,4 % con respecto a la cantidad de ZnO introducido.

En el transcurso de la extrusión, la presión varía entre 5,3 y 6,5 MPa.

Los elementos extruidos se calcinan durante 2 h a 500 °C.

Tabla 5

| Denominación | Índice de ZnO (%) | Aglutinante | Índice de NaOH (%) | Índice de Na ⁺ (%) | Azufre captado a <i>t_p</i> (gS/gsólido) | EGG (daN.mm ⁻¹) |
|--------------|-------------------|-------------|--------------------|-------------------------------|--|-----------------------------|
| sólido 6 | 95 | boehmita | 4 | 2,4 | 0,123 | 1,1 |

● Ejemplo 6 (invención):

Este ejemplo describe las propiedades del sólido 7, para el que se usa un ZnO disponible en el mercado, y el aglutinante es una arcilla de tipo caolinita.

La peptización se realiza con ayuda de una solución básica de amoníaco, el índice de base NH₄OH expresado con respecto a la masa de ZnO introducida se fija en un 2 % en peso.

En el transcurso de la extrusión, la presión varía entre 6,0 y 7,5 MPa.

Los elementos extruidos se calcinan durante 2 h a 500 °C.

Tabla 6

| Denominación | Índice de ZnO (%) | Aglutinante | Índice de NH ₄ OH (%) | Azufre captado a <i>t_p</i> (gS/gsólido) | EGG (daN.mm ⁻¹) |
|--------------|-------------------|-------------|----------------------------------|--|-----------------------------|
| sólido 7 | 95 | arcilla | 2 | 0,130 | 1,1 |

● Ejemplo 7 (comparativo):

Este ejemplo describe las propiedades del sólido 8, para el que se usa un ZnO disponible en el mercado, y el aglutinante es una arcilla de tipo caolinita.

La peptización se realiza con la ayuda de una solución ácida de HNO₃ con adición de nitrato sódico. La cantidad de HNO₃ es de un 3 % en peso con respecto a la cantidad de ZnO introducido. El agente dopante es el ión sodio Na⁺, cuyo contenido introducido durante la peptización es de un 2 % en peso con respecto a la masa seca de ZnO.

En el transcurso de la extrusión, la presión varía entre 4,5 y 7,0 MPa.

Los elementos extruidos se calcinan durante 2 h a 500 °C.

Tabla 7

| Denominación | Índice de ZnO (%) | Aglutinante | Índice de HNO ₃ (%) | Índice de Na ⁺ (%) | Azufre captado a <i>t_p</i> (gS/gsólido) | EGG (daN.mm ⁻¹) |
|--------------|-------------------|-------------|--------------------------------|-------------------------------|--|-----------------------------|
| sólido 8 | 95 | arcilla | 3 | 2 | 0,125 | 1,2 |

Estos ejemplos ilustran el alcance de la invención sin ser en modo alguno limitantes y subrayan la contribución del modo de operación de acuerdo con la invención sobre los rendimientos de las masas de captación. Las capacidades

de absorción de azufre de los sólidos de acuerdo con la invención descritos en los ejemplos 3 a 7 son superiores a las capacidades de los sólidos preparados de acuerdo con el modo de operación clásico que se describen en los ejemplos 1 y 2, siempre presentando propiedades mecánicas superiores o iguales a $0,9 \text{ daN}\cdot\text{min}^{-1}$ que permiten su uso en un reactor en lecho fijo.

5

● Ejemplo 8 (comparativo):

Este ejemplo describe las propiedades del sólido 9 para el que se usa un ZnO disponible en el mercado, y se usaron dos aglutinantes de boehmita y arcilla. La cantidad de boehmita usada para la conformación del sólido aquí es de un 39 % en peso con respecto la masa total de la muestra, y el contenido de arcilla de tipo caolinita es de un 3 % en peso.

10

La peptización se realiza con ayuda de una solución de ácido nítrico, el índice de acidez de HNO_3 expresado con respecto a la masa de ZnO introducida se fija en un 1,3 % en peso.

El índice de sodio Na^+ introducido durante la peptización es de un 0,1 % con respecto a la masa de ZnO introducida.

15

En el transcurso de la extrusión, la presión varía entre 6,0 y 7,5 MPa.

Los elementos extruidos se calcinan durante 2 h a $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 8

| Denominación | Índice de ZnO (%) | Aglutinantes | Índice de HNO_3 (%) | Índice de Na^+ (%) | Cloro captado a t_r (gCl/gsólido) | EGG ($\text{daN}\cdot\text{mm}^{-1}$) |
|--------------|-------------------|--------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|---|
| sólido 9 | 58 | boehmita al 39 % + arcilla al 3 % | 2 | 0,1 | 0,26 | 1,3 |

20 La capacidad de cloro del sólido 9 es particularmente elevada, siendo igual a 0,26 gCl/sólido lo que corresponde a una capacidad de masa de un 26 % en las condiciones del ensayo de perforación.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de preparación de un sólido que comprende ZnO y un aglutinante, comprendiendo dicho método las etapas siguientes:
- 10 a) mezcla previa de los polvos que comprenden al menos un polvo de ZnO, y al menos un aglutinante,
b) amasado de una pasta obtenida por:
- 15 i) puesta en contacto de los polvos mezclados previamente, y de una solución que contiene un agente peptizante, que conduce a la obtención de una pasta,
ii) amasado de la pasta,
- 20 c) extrusión de la pasta obtenida en la etapa b) a una presión comprendida entre 3 y 10 MPa,
d) secado de las sustancias extruidas obtenidas en la etapa c) a una temperatura comprendida entre 70 y 160 °C con una duración comprendida entre 1 y 24 horas,
e) calcinación de las sustancias extruidas secadas a una temperatura comprendida entre 200 y 800 °C con una duración variable entre 1 y 6 horas, en un flujo gaseoso que comprende oxígeno,
- 25 y en el que el agente peptizante obtenido en la etapa b) es un agente peptizante básico elegido entre el grupo formado por sosa, potasa, amoniaco.
- 30 2. Método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el aglutinante es una arcilla.
- 35 3. Método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la peptización se realiza con la ayuda de una solución que contiene dicho agente peptizante y al menos un agente dopante.
- 40 4. Método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el agente dopante se selecciona entre el grupo que consiste en: iones alcalinos o alcalinotérreos, y metales de transición.
- 45 5. Método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el agente dopante es un ión alcalino o alcalinotérreo.
6. Método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la peptización se realiza con la ayuda de una solución acuosa que contiene conjuntamente un agente peptizante y un compuesto que contiene un elemento mineral dopante o bien con la ayuda de un compuesto que presenta el doble efecto de agente dopante/peptizante.
7. Método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el agente peptizante obtenido en la etapa b) es la sosa y la relación de la cantidad de sosa / cantidad de ZnO está comprendida entre un 1 y un 10 % en peso.
8. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el aglutinante obtenido en la etapa a) es una alúmina o una boehmita.
9. Uso del sólido preparado por medio del método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, para desulfurar un gas o un líquido, a una temperatura comprendida entre 100 y 450 °C y una presión comprendida entre 0,1 y 25 MPa.
10. Uso del sólido preparado por medio del método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, para eliminar los compuestos halogenados de una carga gaseosa o líquida, a una temperatura comprendida entre 20 y 190 °C, y una presión comprendida entre 0,1 y 10 MPa.

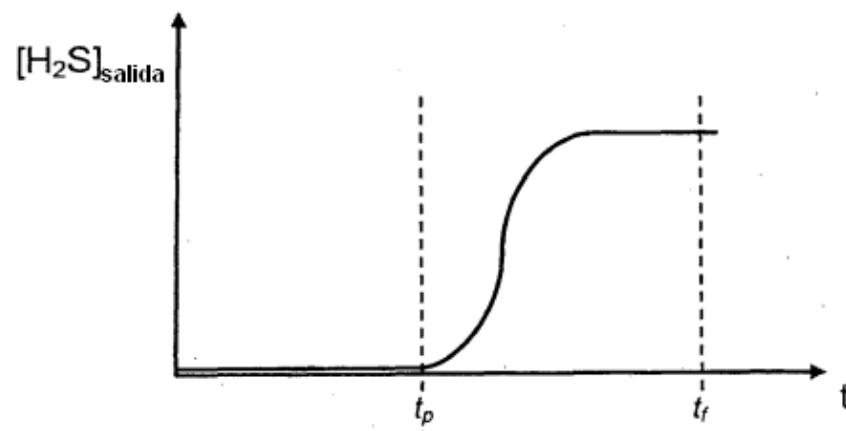


Figura 1