

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 089**

51 Int. Cl.:

B01D 53/02	(2006.01)
C01B 3/56	(2006.01)
C10G 25/00	(2006.01)
C10G 45/22	(2006.01)
B01J 20/02	(2006.01)
B01D 53/64	(2006.01)
B01J 20/28	(2006.01)
B01J 20/30	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.07.2013 PCT/GB2013/051826**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.01.2014 WO14016560**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2013 E 13739256 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017 EP 2877271**

54 Título: **Proceso**

30 Prioridad:

26.07.2012 GB 201213360

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

23.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FISH, ANDREW;
FOSTER, ANDREA LARA;
LUNN, MATTHEW DAVID GWYDION y
MANSFIELD, RACHEL**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 656 089 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

Proceso

La presente invención se refiere a un proceso para eliminar metales pesados de corrientes de proceso que comprenden un reductor, en particular corrientes de proceso que comprenden hidrógeno.

5 Los metales pesados, tales como el mercurio, se encuentran en pequeñas cantidades en corrientes de fluidos tales como los hidrocarburos o en las corrientes de otros gases y líquidos. En las corrientes de hidrocarburos también puede haber arsénico y antimonio en pequeñas cantidades. El mercurio, además de su toxicidad, puede causar fallas en los intercambiadores de calor de aluminio y en otros equipos de procesamiento. Por lo tanto existe la necesidad de eliminar eficientemente dichos metales de las corrientes de fluidos, preferiblemente lo antes posible en el
10 diagrama de flujo del proceso.

Se sabe que los sorbentes que comprenden CuS son eficaces para capturar el mercurio por la siguiente reacción:



15 Las corrientes de proceso que contienen un compuesto reductor tal como el hidrógeno y/o el monóxido de carbono pueden contener metales pesados pero el tratamiento con compuestos con cobre sulfurado que comprenden CuS presenta el peligro de la reducción exotérmica del cobre a la forma elemental y la liberación de sulfuro de hidrógeno o sulfuro de carbonilo al fluido de proceso, ambas cosas no deseables. La reacción exotérmica puede causar reacciones secundarias no deseadas, mientras que la liberación de sulfuro puede tener consecuencias negativas sobre el procesamiento corriente abajo.

20 US2008/184884 divulga un método para la eliminación de mercurio de una corriente gaseosa que contiene mercurio, hidrógeno y/o CO, y sulfuro de hidrógeno y/o sulfuro de carbonilo en el cual un sorbente que contiene Cu disperso se pone en contacto con la corriente gaseosa a una temperatura dentro del rango entre de entre aproximadamente 25 °C y aproximadamente 300 ° C. WO 2009/101429 divulga un proceso de eliminación metales pesados de corrientes de fluidos empleando una composición de sorbente similar en ausencia de cualquier agente reductor. Los Inventores han descubierto que los sorbentes en los cuales esencialmente todo el cobre sulfurado que se encuentra
25 en la forma de CuS se puede utilizar en las corrientes de proceso que contienen un reductor en ciertas condiciones sin que ocurra la reducción exotérmica no deseable ni liberación de sulfuro.

Por lo tanto, la invención provee un proceso para eliminar metales pesados de fluidos de proceso que comprende hacer pasar un fluido de proceso que contiene metales pesados, que comprende un reductor que se selecciona entre hidrógeno y monóxido de carbono, a una temperatura en la admisión $\leq 125^\circ\text{C}$ sobre un sorbente que
30 comprende:

(i) 5-50% en peso de uno o más compuestos con cobre sulfurado que se pueden seleccionar entre carbonato de cobre básico sulfurado, con hidróxido de cobre sulfurado, con óxido de cobre sulfurado o con mezclas de los mismos,

(ii) un material de soporte, y

35 (iii) un aglutinante y donde el contenido de aglutinante del sorbente se encuentra dentro del rango entre 5-30% en peso, donde esencialmente todo el cobre sulfurado se encuentra en la forma de CuS y el contenido total de sulfuro de metal del sorbente, además del sulfuro de cobre, es $\leq 5\%$ en peso.

En la definición de "sorbente" los Inventores incluyen a los absorbentes y los adsorbentes.

En la definición de "metal pesado" los Inventores incluyen a: mercurio, arsénico, selenio, cadmio y antimonio.

40 El sorbente comprende 5-50% en peso, de un compuesto con cobre sulfurado. El sorbente preferiblemente comprende cobre en una cantidad de 5-45% en peso (expresada como el óxido, CuO), preferiblemente 5-30% en peso de Cu en la composición sulfurada. Preferiblemente $>90\%$ en peso del cobre presente en el sorbente está sulfurado, más preferiblemente $>95\%$ en peso. Esencialmente todo el cobre sulfurado se encuentra en la forma de CuS, El compuesto de cobre apropiado para utilizar en el sorbente es alguno que pueda ser sulfurado fácilmente, tal como el óxido de cobre, hidróxido de cobre y/o carbonato de cobre básico. Puede haber presentes uno o más
45 compuestos de cobre sulfurables. En una forma de realización, los compuestos de cobre comprenden carbonato de cobre básico y óxido de cobre.

Además del sulfuro de cobre, los sorbentes comprenden un soporte y un aglutinante.

En una forma de realización preferida, el sorbente comprende uno o más materiales en polvo que contienen cobre que se han combinado con un material de soporte en polvo y se les ha dado forma con ayuda de un aglutinante, y que de ser necesario luego se han secado y sulfurado. De esa manera, el sorbente con forma consiste esencialmente en sulfuro de cobre, un material de soporte y uno o más aglutinantes. En una forma de realización particularmente preferida, el sorbente comprende 5-50% en peso de un compuesto particulado con cobre sulfurado, 30-90% en peso de un material de soporte particulado, y el resto son uno o más aglutinantes, donde el contenido de sulfuro de metal del absorbente, además del sulfuro de cobre, es $\leq 5\%$ en peso.

El soporte puede ser cualquier material de soporte inerte apropiado para utilizar en la preparación de sorbentes. Dichos materiales de soporte son conocidos e incluyen alúmina, aluminato de metal, sílice, titanía, circonia, óxido de cinc, aluminosilicatos, zeolitas, carbonato de metal, carbono, o una mezcla de los mismos. El material de soporte ofrece un medio para adaptar las propiedades físicas del sorbente a la tarea. De esta manera, el área superficial, porosidad y resistencia al aplastamiento del sorbente se puede adaptar apropiadamente a su uso. Además, la presencia de partículas del soporte puede aumentar la resistencia y durabilidad de la composición de sorbente actuando como un diluyente. La composición de sorbente es entonces más capaz de retener su integridad física durante el proceso de sulfuración, que causa un cambio volumétrico en el compuesto de cobre a medida que se forma el sulfuro de cobre. Deseablemente, los materiales de soporte son materiales que son óxidos tales como alúminas, titanias, zirconias, sílices y aluminosilicatos, o mezclas de dos o más de los mismos. También se pueden usar óxidos hidratados, por ejemplo trihidrato de alúmina o boehmita. Unos soportes particularmente apropiados son las alúminas y las alúminas hidratadas, especialmente el trihidrato de alúmina.

Los materiales sorbentes pueden sufrir considerables cambios fisicoquímicos al atravesar el tratamiento con compuestos de azufre para formar la fase activa de sulfuro de cobre. El cambio fisicoquímico, aún cuando estén incluidos los materiales de soporte, puede dar como resultado una menor resistencia al aplastamiento y una mayor susceptibilidad al desgaste, en particular con materiales con un alto contenido de sulfuro de metal. Por lo tanto, es deseable aumentar la resistencia al aplastamiento a la vez que se conserva la resistencia al desgaste. Los Inventores han descubierto que una combinación de aglutinantes y material de soporte en el sorbente soluciona este problema. Además, al usar los dos aglutinantes los Inventores han descubierto que la cantidad de material de soporte puede ser mayor en comparación con la de los materiales del arte anterior sin sacrificar la tasa de sorción de metal pesado, la resistencia ni la resistencia al desgaste.

Por lo tanto, en una forma de realización preferida, la composición de sorbente comprende un primer aglutinante y un segundo aglutinante, donde el primer aglutinante es un aglutinante de cemento y el segundo aglutinante es un aglutinante con una alta proporción de aspecto con una proporción de aspecto >2 .

El primer aglutinante es un aglutinante de cemento, en particular un cemento de aluminato de calcio. Con el término cemento de aluminato de calcio los Inventores se refieren a aquellos compuestos que son aluminatos de calcio tales como monoaluminato de calcio ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), aluminato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), trialuminato pentacálcico ($5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$), pentaaluminato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$), heptaaluminato dodecacálcico ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) y cementos con alto contenido de alúmina que pueden contener alúmina mezclada con dichos compuestos que son aluminatos de calcio disuelta en ellos, o combinada con los mismos. Por ejemplo, un cemento comercial bien conocido tiene una composición que corresponde a hasta aproximadamente 18% en peso de óxido de calcio, 79% en peso de alúmina y 3% en peso de agua y otros óxidos. Otro cemento de aluminato de calcio apropiado que se puede obtener comercialmente tiene una composición que corresponde a hasta aproximadamente 40% en peso de óxido de calcio, aproximadamente 37% en peso de alúmina, aproximadamente 6% en peso de sílice y aproximadamente 20% de otros óxidos.

El segundo aglutinante es un aglutinante con una alta proporción de aspecto con una proporción de aspecto >2 . Con el término alta proporción de aspecto los Inventores se refieren a que la proporción entre la dimensión máxima y la dimensión mínima de las partículas es >2 . De esa manera, las partículas pueden tener forma de plaquetas, donde la longitud y el ancho son por lo menos el doble de su espesor. Como alternativa, y preferiblemente, las partículas son aciculares, donde la longitud promedio es por lo menos el doble, preferiblemente por lo menos 2,5 veces, el ancho, por ejemplo con una configuración en forma de "varilla" donde las dimensiones en sección transversal, es decir el ancho y el espesor son aproximadamente iguales, o una configuración en forma de "listón", donde el espesor es significativamente menor que el ancho. Los aglutinantes con una alta proporción de aspecto apropiados incluye aglutinantes de arcilla tales como las arcillas de aluminosilicatos, preferiblemente la arcilla atapulgita, la arcilla sepiolita o la arcilla bentonita.

La cantidad del primer aglutinante puede encontrarse dentro del rango entre 1 y 15% en peso en base a la composición de precursor del sorbente sin sulfurar. La cantidad del segundo aglutinante puede encontrarse dentro del rango entre 1 y 15%, preferiblemente entre 5 y 15% en peso del precursor del sorbente sin sulfurar. Preferiblemente, las cantidades relativas de los aglutinantes son entre 1:1 y 3:1 del primero al segundo aglutinante.

Una composición de sorbente particularmente preferida comprende 20-40% en peso en total de uno o más compuestos particulados con cobre sulfurado, un material de soporte particulado de alúmina hidratada, unidos entre

sí con un aglutinante de cemento y un aglutinante de arcilla con una proporción de aspecto >2 , donde el contenido de cinc del sorbente es $\leq 0,1$ % en peso (expresado como óxido).

5 En el sorbente también pueden haber presentes otros componentes para mejorar las propiedades físicas del sorbente. Otro de dichos aditivos incluye a los compuestos de cinc tales como el óxido de cinc, carbonato de cinc o hidroxicarbonato de cinc, u otros compuestos de metales de transición, que se pueden sulfurar durante la fabricación. Sin embargo, donde se necesaria una alta tolerancia al agua del sorbente, el contenido de sulfuro de cinc del sorbente es preferiblemente ≤ 5 % en peso, más preferiblemente ≤ 1 % en peso, aún más preferiblemente $\leq 0,5$ % en peso, especialmente $\leq 0,1$ % en peso (en base a la composición sulfurada).

10 El sorbente puede tener la forma de pellets, cuerpos extruídos o gránulos. Los pellets, cuerpos extruídos o gránulos preferiblemente tienen una dimensión mínima dentro del rango entre 1 y 15 mm y una dimensión máxima dentro del rango entre 1 y 25 mm, con una proporción de aspecto (la mayor dimensión dividida por la dimensión más corta) ≤ 4 . Los preferidos son los gránulos esféricos con un diámetro dentro del rango entre 1-15 mm.

15 El método para hacer el sorbente puede comprender los siguientes pasos: (i) hacer un precursor del sorbente que comprende uno o más de un óxido o hidroxicarbonato de cobre, y opcionalmente un soporte, y aglutinante, y (ii) sulfurar el precursor con una mezcla de gas que comprende sulfuro de hidrógeno para formar una composición sulfurada. El soporte, el precursor del sorbente o el sorbente en sí pueden ser un material con forma.

20 De esta manera, el precursor del sorbente se puede hacer simplemente combinando un compuesto precursor particulado de sulfuro de cobre que se puede seleccionar entre un óxido, hidróxido, carbonato o hidroxicarbonato de cobre, con un material de soporte en polvo y uno o más aglutinantes. Este método se puede utilizar para preparar sorbentes que contienen hasta 75% en peso de cobre. El compuesto precursor de sulfuro de cobre puede ser de origen comercial o se puede generar, por ejemplo por precipitación desde una solución de sales de metal usando precipitantes alcalinos, por ejemplo un carbonato de metal alcalino y/o un hidróxido de metal alcalino, usando métodos conocidos, seguido de secado y opcionalmente calcinación. De esta manera, en una forma de realización, se puede hacer un compuesto precursor de sulfuro de cobre precipitando hidroxicarbonato de cobre y opcionalmente hidroxicarbonato de cinc en presencia de un soporte de alúmina hidratada usando una mezcla precipitante de carbonato de metal alcalino e hidróxido de metal alcalino, seguido de lavado y secado del precipitado.

30 Donde el precursor del sorbente se encuentra en la forma de un polvo, el mismo es preferiblemente un material con forma, y si es necesario se seca, antes de la sulfuración. Como alternativa, después de la sulfuración el material puede ser un material con forma. Donde los materiales de soporte están en forma de polvos, los mismos preferiblemente tienen un tamaño de partícula de $<100\mu\text{m}$, más preferiblemente 5-65 μm . Se pueden formar comprimidos de sorbente moldeando una composición en polvo, generalmente una que contenga un material tal como grafito o estearato de magnesio como coadyuvante de moldeado, en moldes del tamaño apropiado, por ejemplo igual que como se hace en una operación convencional de fabricación de comprimidos. Como alternativa, el sorbente puede tener la forma de pellets extruídos que se forman forzando a una composición apropiada y frecuentemente un poco de agua y/o un coadyuvante de moldeado según se indicó anteriormente, a pasar través de una boquilla, seguido del corte en trozos cortos del material que sale de la boquilla. Por ejemplo, se pueden hacer pellets extruídos usando una extrusora de pellets del tipo que se utiliza para hacer pellets de piensos para animales, donde la mezcla que se va a peletizar se carga en un cilindro rotativo perforado a través de cuyas perforaciones la mezcla es forzada a pasar usando una barra o un rodillo en el interior del cilindro: la mezcla extruida que se obtiene como resultado se corta de la superficie del cilindro rotativo usando una cuchilla situada de manera de dar pellets extruídos de la longitud que se desea.

40 Como alternativa, el sorbente puede tener la forma de aglomerados que se forman mezclando una composición en polvo con un poco de agua, insuficiente para formar una lechada, y luego haciendo que la composición se aglomere para dar gránulos aproximadamente esféricos, pero en general irregulares, en una granuladora. Los diferentes métodos de conformación tienen un efecto sobre el área superficial, la porosidad y la estructura de los poros en el interior de los artículos con forma y a su vez esto frecuentemente tiene un efecto significativo sobre las características de sorción y sobre la densidad aparente.

50 Por lo tanto, los lechos de sorbentes en la forma de comprimidos moldeados pueden mostrar un frente de absorción relativamente amplio, mientras que los lechos de aglomerados pueden tener un frente de absorción mucho más definido: esto permite aproximarse más a la capacidad de absorción teórica. Por otro lado, los aglomerados generalmente tienen menores densidades aparentes que las composiciones comprimidas. Es preferible hacer las unidades con forma en la forma de aglomerados, y por lo tanto un método de preparación preferido incluye formar aglomerados esféricos de precursor del sorbente que comprenden partículas del compuesto precursor de sulfuro de cobre, uno o más aglutinantes y opcionalmente un material de soporte en una granuladora.

55 Donde al precursor del sorbente se le da forma usando un solvente, como por ejemplo agua, las unidades de precursor con forma preferiblemente se secan antes de la sulfuración. Se pueden usar temperaturas de secado de hasta 120°C.

- 5 El agente de sulfuración que se utiliza para sulfurar el precursor del sorbente puede consistir en uno o más compuestos de azufre tales como sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo, mercaptanos y polisulfuros, o mezclas de los mismos. El sulfuro de hidrógeno es el preferido. El uso de una mezcla de gases que contiene sulfuro de hidrógeno es considerablemente más fácil y más rápida que el uso de alternativas tales como las soluciones de azufre o los compuestos de azufre tales como los polisulfuros. Si se desea, la mezcla de gas puede contener otros compuestos de azufre tales como sulfuro de carbonilo o mercaptanos volátiles. También puede haber presentes gases inertes tales como nitrógeno, helio o argón. El sulfuro de hidrógeno preferiblemente se le suministra al precursor en corrientes de gas con concentraciones de entre 0,1 y 5% en volumen. Se pueden usar temperaturas de sulfuración dentro del rango entre 1-100°C, preferiblemente 5-50°C.
- 10 El paso de sulfuración se puede llevar a cabo sobre el precursor del sorbente seco *ex situ* en un reactor de sulfuración a través del cual se hace pasar un agente de sulfuración, o el paso de sulfuración se puede llevar a cabo *in situ*, en cuyo caso se instala un precursor del sorbente y se somete a la sulfuración en el recipiente en el cual se lo utiliza para absorber compuestos de mercurio. La sulfuración *in situ* se puede realizar usando una corriente del agente de sulfuración o donde la corriente que contiene mercurio también contiene compuestos de azufre, se puede usar la corriente que contiene mercurio. Donde ocurren dicha sulfuración y absorción de mercurio concomitantes, la cantidad de compuesto de azufre que está presente depende del tipo de compuesto de azufre y del compuesto de metal que se utilice. Usualmente, se utiliza una proporción entre las concentraciones, según lo definen la proporción entre la concentración del compuesto de azufre (expresada como sulfuro de hidrógeno) (v/v) y la concentración de mercurio (v/v), de por lo menos uno, y preferiblemente de por lo menos 10 de manera tal que el precursor se sulfure lo suficiente. En el caso en que la concentración inicial del compuesto de azufre en la corriente de alimentación es menor que el nivel necesario para establecer la proporción que se desea entre las concentraciones del compuesto de azufre y el compuesto de mercurio entonces es preferible mantener una mayor concentración del compuesto de azufre por cualquier método apropiado.
- 25 El sorbente preferiblemente está presulfurado. Con la presulfuración se evitan los problemas que causa el cambio de volumen y resistencia del sorbente que puede acompañar al paso de sulfuración.
- La sulfuración produce un precursor del sorbente sulfurado en el cual esencialmente todo el Cu es divalente y por lo tanto tiene una proporción atómica S:Cu de 1:1. Para proveer materiales eficientes para el proceso que permiten utilizar reactores de absorción de tamaños apropiados, es preferible que la densidad del absorbente, expresada como la densidad de azufre, se encuentre dentro del rango entre 50 y 200 kg de S/m³.
- 30 El proceso para la eliminación de metales pesados, en particular mercurio, arsénico selenio y cadmio de fluidos de proceso se puede llevar a cabo simplemente poniendo en contacto al fluido con el sorbente con sulfuro de cobre en un recipiente apropiado.
- 35 La presente invención se puede utilizar para tratar fluidos tanto líquidos como gaseosos que contienen uno o más reductores tales como hidrógeno y/o monóxido de carbono, especialmente hidrógeno. En una forma de realización, el fluido es una corriente líquida de hidrocarburo que contiene hidrógeno y/o monóxido de carbono disuelto. En otra forma de realización, el fluido es una corriente gaseosa que contiene hidrógeno y/o monóxido de carbono, es decir una corriente de gas reductor. La concentración del reductor en el fluido de proceso gaseoso puede encontrarse dentro del rango entre 1-100% en volumen, preferiblemente 5-95%, más preferiblemente ya sea 1-49% en volumen o 50-95% en volumen.
- 40 La temperatura en la admisión del fluido de proceso debería ser $\leq 125^{\circ}\text{C}$, preferiblemente $\leq 100^{\circ}\text{C}$, en particular $\leq 95^{\circ}\text{C}$. Con "temperatura en la admisión", los Inventores se refieren a la temperatura del fluido de proceso que se alimenta al sorbente.
- 45 En fluidos de proceso gaseosos, con altas concentraciones de reductor dentro del rango entre 50-95% en volumen, la temperatura en la admisión preferiblemente se encuentra dentro del rango entre 10-75°C. A menores concentraciones de reductor, dentro del rango entre 2-49% en volumen, la temperatura en la admisión preferiblemente se encuentra dentro del rango entre 20-125°C pero puede encontrarse dentro del rango entre 80-100°C.
- 50 El mercurio puede tener la forma de mercurio elemental, o de compuestos organomercúricos, u organomercuriosos. La presente invención es particularmente eficaz para eliminar mercurio elemental aunque se pueden eliminar otras formas de mercurio durante períodos cortos. Típicamente la concentración de mercurio en una corriente de alimentación gaseosa es de entre 0,01 y 1100 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$, y más usualmente entre 10 y 600 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$.
- 55 Las corrientes de gas que pueden obtener beneficios con este proceso incluyen a las corrientes de gas de síntesis provenientes de procesos de reformado con vapor convencionales y/o procesos de oxidación parcial, y corrientes de gas de síntesis provenientes de un gasificador de carbón, por ejemplo como parte de un proceso IGCC, después de los pasos de lavado del gas y recuperación del calor (enfriamiento), y antes de la etapa desplazamiento ácido [*sour*

shift].

5 Otras corrientes que pueden obtener beneficios con la presente invención incluyen corrientes de venteo de refinerías, corrientes de craqueador de refinería, gases de alto horno, gases reductores, en particular corrientes de gases ricos en hidrógeno, corrientes ricas en etileno y corrientes de hidrocarburos líquidas o gaseosas, por ejemplo nafta, alimentada o recuperada de procesos de hidrotatamiento, como por ejemplo hidrodesulfuración o hidrodesnitrificación.

10 Durante el uso, las unidades de material sorbente con forma se pueden disponer en un recipiente de sorción en la forma de un lecho fijo y la corriente de fluido de proceso que contiene metales pesados se hace pasar a través del mismo. Es posible aplicar el sorbente en el recipiente como uno o más lechos fijos de acuerdo con métodos conocidos. Se puede emplear más de un lecho y los lechos pueden tener la misma composición o composiciones diferentes. La velocidad espacial del gas a través del sorbente puede encontrarse dentro del rango entre las que se emplean normalmente.

15 La presente invención es particularmente útil cuando el fluido de proceso contiene agua, preferiblemente en bajos niveles dentro del rango entre 0,02 y 1 % en volumen. Durante períodos cortos se pueden tolerar mayores niveles hasta 5% en volumen. Es simple regenerar los sorbentes de la presente invención pueden después de una exposición prolongada al agua, solo purgando con un gas seco, preferiblemente un gas inerte seco tal como el nitrógeno.

La invención se describe adicionalmente con referencia a los siguientes Ejemplos.

EJEMPLOS

20 **Ejemplo 1:** Pruebas con fase gaseosa

25 Se preparó un sorbente usando una técnica de granulación donde se combinaron carbonato de cobre básico (35 partes en peso), trihidrato de alúmina (51 partes en peso), aluminato de calcio (14 partes en peso) y arcilla atapulgita (14 partes en peso) con un poco de agua y se mezclaron para formar gránulos en una mezcladora Hobart. El material granulado que se recuperó se secó y luego se sulfuró hasta un estado completamente sulfurado usando 1 % de H₂S en N₂ a temperatura y presión ambientes.

El sorbente con cobre sulfurado (25 ml, 2,00-2,80 mm fracción de tamaño) se cargó en un reactor de acero inoxidable (21 mm de diámetro interno). Se hizo pasar un flujo de 80% de hidrógeno / 20% de nitrógeno v/v a través de un burbujeador que contenía mercurio elemental para dejar que el gas recoja el mercurio. Luego, el gas cargado de mercurio se hizo pasar en una disposición de flujo descendente a través del reactor en las siguientes condiciones.

30	Presión:	5 barg
	Temperatura en la admisión	50°C
	Flujo de gas :	53 NL.hr ⁻¹
	Tiempo de contacto	8,5 segundos
	Duración de prueba	747 horas

35 No se observó reducción exotérmica, a pesar de la alta concentración de reductor. Periódicamente se analizó el contenido de mercurio en muestras de la admisión y la salida del reactor por espectroscopía de fluorescencia atómica. El gas en la admisión estaba saturado a 25°C y dio una concentración de mercurio en la admisión de aproximadamente 1,250µg/m³. El sorbente redujo el contenido de mercurio del gas en la salida hasta menos que los límites detectables.

40 El análisis subsiguiente del sorbente recuperado mostraron que no había presente mercurio en el 50% inferior del lecho.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para eliminar metales pesados de fluidos de proceso que comprende hacer pasar un fluido de proceso que contiene metales pesados, que comprende un reductor que se selecciona entre hidrógeno y monóxido de carbono, a una temperatura en la admisión $\leq 125^{\circ}\text{C}$ sobre un sorbente que comprende
- 5 (i) 5-50% en peso de uno o más compuestos con cobre sulfurado que se pueden seleccionar entre carbonato de cobre básico sulfurado, con hidróxido de cobre sulfurado, con óxido de cobre sulfurado o con mezclas de los mismos,
- (ii) un material de soporte, y
- 10 (iii) un aglutinante, donde el contenido de aglutinante del sorbente se encuentra dentro del rango entre 5-30% en peso,
- donde esencialmente todo el cobre sulfurado se encuentra en la forma de CuS y el contenido total de sulfuro de metal del sorbente, además del sulfuro de cobre, es $\leq 5\%$ en peso.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 donde el sorbente comprende un material de soporte que se selecciona entre el grupo que consiste en alúmina, alúmina hidratada, titania, circonia, sílice o aluminosilicato, o una mezcla de dos o más de los mismos.
- 15 3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2 donde el sorbente comprende un primer aglutinante y un segundo aglutinante, donde el primer aglutinante es un aglutinante de cemento y el segundo aglutinante es un aglutinante con una alta proporción de aspecto, con una proporción de aspecto >2 .
- 20 4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, donde el primer aglutinante es un aglutinante de cemento de aluminato de calcio.
5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3 o la reivindicación 4 donde el segundo aglutinante es una arcilla de aluminosilicato.
6. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5 donde las cantidades relativas del primero y el segundo aglutinante se encuentran dentro del rango entre 1:1 y 3:1 (de primero a segundo aglutinante).
- 25 7. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 donde el contenido total de sulfuro de metal del sorbente, además del sulfuro de cobre, es $\leq 0,1\%$ en peso, preferiblemente $\leq 0,5\%$ en peso.
8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 donde la densidad del sorbente, expresada como la densidad de azufre, se encuentran dentro del rango entre 50 y 200 kg de S/m^3 .
- 30 9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 donde el fluido de proceso es una corriente líquida de hidrocarburo que contiene hidrógeno y/o monóxido de carbono disuelto.
10. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 donde el fluido de proceso es una corriente gaseosa que contiene hidrógeno y/o monóxido de carbono.
- 35 11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10 donde la corriente gaseosa comprende un reductor en una cantidad dentro del rango entre 1-100% en volumen, preferiblemente 5-95%, más preferiblemente ya sea 1-49% en volumen o 50-95% en volumen.
12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10 donde el fluido de proceso es una corriente de gas de síntesis.
13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10 donde el fluido de proceso se puede seleccionar entre una corriente de venteo de una refinería, una corriente del craqueador de una refinería, un gas de alto horno, un gas reductor, y una corriente de gas rico en hidrógeno,
- 40 14. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 donde la temperatura en la admisión del fluido de proceso es $\leq 100^{\circ}\text{C}$, preferiblemente $\leq 95^{\circ}\text{C}$.
15. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 donde el fluido de proceso además comprende agua dentro del rango entre 0,02 y 1 % en volumen.