

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 532**

51 Int. Cl.:

B01D 15/08	(2006.01)	B01D 53/64	(2006.01)
C10G 25/00	(2006.01)		
C10G 29/10	(2006.01)		
C10L 3/10	(2006.01)		
B01J 20/32	(2006.01)		
B01J 20/30	(2006.01)		
B01J 20/02	(2006.01)		
C01G 3/12	(2006.01)		
B01J 20/08	(2006.01)		
B01J 20/28	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.02.2013 PCT/GB2013/050453**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.09.2013 WO13136046**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2013 E 13706696 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 2825308**

54 Título: **Un método para producir un sorbente de cobre sulfurado**

30 Prioridad:

16.03.2012 GB 201204650

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

16.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**COUSINS, MATTHEW JOHN;
DAVIS, DAVID;
RAFFERTY, PAUL;
RIDLEY, SARAH y
TAPSTER, ALAN GORDON**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 659 532 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

Un método para producir un sorbente de cobre sulfurado

La presente invención se refiere unos métodos para producir sorbentes que contienen cobre sulfurado apropiados para eliminar metales pesados, en particular mercurio de fluidos de proceso.

5 Los metales pesados tales como el mercurio se pueden encontrar en varios fluidos que se utilizan o crean en los procesos industriales, en particular en aquellos derivados de carbón, petróleo crudo y algunas reservas de gas natural. Para realizar un procesamiento seguro y ambientalmente adecuado de dichos fluidos es necesario eliminarlos.

10 Los sorbentes a base de sulfuro de cobre para el mercurio son conocidos. US4094777 divulga un proceso para la eliminación de mercurio en un gas o líquido usando una masa de adsorción que consiste en un soporte mineral tal como sílice, alúmina, silicatos, aluminatos y silico-aluminatos, impregnado con cobre.

15 Por lo menos un 30%, preferiblemente por lo menos un 80%, del cobre está presente en forma de sulfuro (CuS) en una cantidad de entre 2 y 65% del peso de la masa. La masa de adsorción preferiblemente también contiene plata, que se descubrió que es necesaria para obtener una sulfuración satisfactoria cuando se utiliza sulfuro de hidrógeno como agente de sulfuración a la temperatura ambiente. Sin plata, fue necesario realizar la sulfuración a 280 °C para obtener el mismo nivel de sulfuración, que es una penalidad en energía y costos de equipamiento.

20 WO 2008/020250 divulga sorbentes de mercurio granulados de alta resistencia que se forman a partir de composiciones de cobre-cinc-alúmina usando una combinación de cemento y arcilla como aglutinantes. Los materiales precursores del sorbente se llevaron a un estado completamente sulfurado usando 1 % v/v de H₂S en un vehículo de gas inerte, (típicamente N₂ o CH₄) a temperatura y presión ambientes.

25 WO 2009/101429 divulga sorbentes de mercurio granulados libres de cinc que se forman a partir de un particulado de un compuesto de cobre sulfurado, un soporte particulado y uno o más aglutinantes. Los materiales precursores del sorbente se volvieron a llevar a un estado completamente sulfurado usando 1 % v/v de H₂S en un vehículo de gas inerte, (típicamente N₂) a temperatura y presión ambientes en un aparato de laboratorio para generar el sorbente activo.

WO2010/061212 divulga un sorbente de sulfuro de cobre reducido para eliminar metales pesados de corrientes de fluido preparado por sulfuración de un precursor del sorbente y reducción del material de cobre sulfurado.

30 WO2005/047438 divulga la eliminación de compuestos de mercurio del glicol. En un ejemplo, se trató un absorbente que se puede obtener comercialmente con sulfuro de hidrógeno y se calentó a 100°C durante aproximadamente 2 horas en un flujo de metano. US 5 245 106 divulga un sorbente que contiene sulfuro de cobre que se produce poniendo en contacto el soporte de óxido de cobre con azufre elemental y calentando el producto que se obtiene en una atmósfera no oxidante a una temperatura y durante un período suficiente para formar por lo menos sulfuro de cobre. Las limitaciones de los actuales procesos, cuando se los lleva a cabo a escala industrial, incluyen la presencia de azufre elemental cuando se descargan los materiales después de la sulfuración, que pueden liberar o producir los sorbentes durante el uso, causando considerables dificultades operativas, en particular con cargas líquidas.

Los Inventores han desarrollado un método de sulfuración que soluciona los problemas inherentes a los métodos anteriores.

40 Por lo tanto, la invención provee un método para producir un sorbente de cobre sulfurado, que comprende los siguientes pasos: (i) poner en contacto un precursor del material sorbente que contiene uno o más compuestos de cobre sulfurables, con una corriente de gas de sulfuración que comprende sulfuro de hidrógeno y un gas inerte que se selecciona entre nitrógeno, argón, helio, dióxido de carbono, metano, y mezclas de los mismos para formar un material sorbente sulfurado que contiene azufre, y (ii) someter al material sorbente sulfurado que contiene azufre, a un paso de calentamiento en el cual se lo calienta hasta una temperatura mayor a la que se utiliza en el paso de sulfuración y ≥ 110 °C, bajo un gas inerte que se selecciona entre nitrógeno, argón, helio, dióxido de carbono, metano, y mezclas de los mismos, o un gas inerte que se selecciona entre nitrógeno, argón, helio, dióxido de carbono, metano, y mezclas de los mismos, que además comprende sulfuro de hidrógeno.

Aquí, en el término "sorbente" los Inventores incluyen "adsorbente" y "absorbente".

El término "metales pesados" incluye a: mercurio, arsénico, plomo, cadmio, antimonio, estaño, cobre, níquel, cinc, cromo, selenio, platino, paladio y oro, en particular mercurio y arsénico.

50 La presente invención es particularmente útil para la presulfuración a gran escala de sorbentes de cobre apropiados

para la recuperación de metales pesados desde fluidos de proceso líquidos y gaseosos. El término "presulfuración" significa que el paso de sulfuración se lleva a cabo antes de exponer al sorbente al fluido de proceso que contiene el metal pesado, preferiblemente usando un equipamiento de presulfuración separado.

5 Así, en un método preferido, se dispone un lecho fijo de un material particulado precursor de un sorbente que contiene cobre en un recipiente de sulfuración y la corriente de gas de sulfuración se hace pasar a través del lecho. El flujo a través del lecho puede ser axial o radial.

10 El precursor del sorbente que se puede tratar usando el método de la presente invención puede comprender entre 1 y 75% en peso de cobre; sin embargo los precursores del sorbente preferidos comprenden entre 5 y 50% en peso de cobre. Para proveer materiales eficientes para el proceso que permitan usar recipientes de sorción de tamaños apropiados, se prefiere que la densidad del sorbente, expresada como la densidad del sulfuro, se encuentre dentro del rango entre 20 y 400kg S/m³, preferiblemente entre 20 y 200kg S/m³. La densidad del sulfuro se puede determinar midiendo el contenido en peso total de sulfuro y determinar la densidad del polvo compactado en kg/m³, que se puede medir golpeando 100ml de sorbente en una probeta para compactarlo hasta volumen constante.

15 El compuesto de cobre sulfurable que está presente en el precursor del sorbente preferiblemente comprende óxido de cobre y/o carbonato de cobre básico. El precursor del sorbente se puede formar impregnando un material de soporte con una solución de una sal de cobre soluble, por ejemplo nitrato de cobre o acetato de cobre, seguido de secado o impregnando un material de soporte con una solución de una sal de cobre soluble, seguido de secado y calcinación del soporte impregnado para convertir el compuesto de cobre en óxido de cobre (II). Como alternativa, el precursor del sorbente se puede formar recubriendo un material de soporte con una suspensión, por ejemplo una suspensión acuosa de un compuesto de cobre insoluble tal como óxido de cobre o carbonato de cobre básico seguido de secado, o recubriendo un material de soporte con una suspensión de un compuesto de cobre insoluble seguido de secado y calcinación del soporte impregnado. Como alternativa, los precursores del sorbente, en particular aquellos que comprenden entre 20 y 75%, preferiblemente entre 20 y 40% en peso de cobre, se pueden formar combinando un óxido, hidróxido, carbonato o hidroxicarbonato de cobre, que opcionalmente comprende uno o más compuestos de metal sulfurables adicionales tales como cinc, con uno o más aglutinantes y opcionalmente un material de soporte. El aglutinante se puede seleccionar entre el grupo que consiste en arcillas, cementos y aglutinantes poliméricos orgánicos, o una mezcla de los mismos. El material de soporte presente en el precursor del sorbente hecho por cualquiera de dichas rutas se puede seleccionar entre el grupo que consiste en alúmina, alúmina hidratada, aluminato de metal, sílice, titanía, zirconia, óxido de cinc, aluminosilicatos, zeolitas o una mezcla de los mismos.

25 Los precursores del sorbente preferidos para el proceso de la presente invención son aquellos precursores a base de hidroxicarbonato de cobre, por ejemplo los precursores de hidroxicarbonato de cobre-cinc que se describen en la patente WO 2008/020250 mencionada anteriormente. Los precursores del sorbente particularmente preferidos para el proceso de la presente invención son los compuestos libres de cinc, por ejemplo según se describe en la patente
35 WO 2009/101429 mencionada anteriormente.

40 El precursor del sorbente puede estar en forma de un pellet, cuerpo extruído o gránulo, que se puede preparar usando técnicas convencionales. Los pellets cilíndricos, por ejemplo anillos de Raschig y cuerpos extruidos con lóbulos permiten obtener una menor caída de presión, mientras que los gránulos esféricos pueden ser más simples de manipular y cargar. Es deseable que el pellet, cuerpo extruído o gránulo tenga una dimensión mínima, es decir una longitud o ancho, dentro del rango entre 1 y 15mm y una dimensión máxima dentro del rango entre 1 y 25mm, con una proporción de aspecto (la mayor dimensión dividida por la dimensión más corta) < 4. Los precursores del sorbente preferidos son esferas con un diámetro dentro del rango entre 1 y 10mm, preferiblemente entre 1 y 5mm, más preferiblemente entre 2 y 5mm.

45 Como alternativa, el precursor del sorbente puede estar en forma de monolito tal como un panel, relleno estructurado o espuma recubierta con un compuesto de cobre sulfurable pero esto es menos preferible.

50 La corriente de gas de sulfuración puede ser de sulfuro de hidrógeno puro pero preferiblemente comprende una mezcla de sulfuro de hidrógeno y uno o más vehículos de gases inertes tales como nitrógeno, argón, helio, dióxido de carbono o metano. Además de sulfuro de hidrógeno, puede haber presentes uno o más compuestos de sulfuración gaseosos diferentes, por ejemplo disulfuro de carbono o sulfuro de carbonilo. En una forma de realización preferida, la corriente de gas de sulfuración comprende entre 0,25 y 80% en volumen de sulfuro de hidrógeno y un vehículo de gas inerte que se selecciona entre dióxido de carbono y nitrógeno. Preferiblemente, el contenido de sulfuro de hidrógeno de la corriente de gas de sulfuración se encuentra dentro del rango entre 0,5 y 10,0% en volumen, más preferiblemente entre 0,7 y 4,5% en volumen, aún más preferiblemente entre 1,5 y 3,5% en volumen. Si se desea, la concentración de sulfuro de hidrógeno puede variar dentro de dicho rango. La mezcla de gases de sulfuración que se alimenta al precursor del sorbente se puede purificar para reducir el nivel de oxidante hasta el nivel requerido usando secuestrantes/sorbentes de oxidantes conocidos. Es particularmente beneficioso el uso de sistemas de purificación que depurarán la corriente de sulfuro de hidrógeno gaseoso para eliminar los óxidos de azufre, por ejemplo SO₂.

La presión de la corriente de gas de sulfuración puede encontrarse dentro del rango entre $6,9 \times 10^3$ y $6,9 \times 10^5$ Pag, preferiblemente entre $6,9 \times 10^3$ y $13,8 \times 10^4$ Pag (entre 1 y 100 psig, preferiblemente entre 1 y 20 psig).

5 La corriente de gas de sulfuración es preferiblemente una corriente que fluye con una velocidad lineal $\geq 0,1$ metros/segundo, preferiblemente $\geq 0,4$ metros/segundo, pero por debajo de la velocidad de fluidización del precursor del sorbente o producto de sorbente sulfurado. La velocidad de fluidización es la velocidad lineal que hace que el lecho fijo se fluidice. La operación en dicho rango reduce el desgaste del sorbente y por lo tanto la formación de cuerpos finos con dimensiones menores que las deseadas, a la vez que permite eliminar eficazmente el calor de reacción. Esto también provee suficiente sulfuro de hidrógeno como para sulfurar eficientemente y por completo el precursor del sorbente a escala industrial. Se calcula que la velocidad lineal de la mezcla de gases de sulfuración en las patentes WO 2008/020250 y WO 2009/101429 mencionadas anteriormente es de 0,04m/s, que es demasiado baja para la operación comercial.

Tanto el caudal del gas de sulfuración como la concentración de H_2S pueden variar durante el paso de sulfuración que se realiza para producir el sorbente.

15 Es deseable recircular la corriente de gas de sulfuración al precursor del sorbente usando una recirculación. Se puede tomar una purga de la corriente de recirculación de gas para prevenir la acumulación de subproductos que puedan afectar la reacción de sulfuración y prevenir el aumento de presión en el bucle. Preferiblemente, el agua que se puede formar durante el paso de sulfuración se puede condensar y separar de la corriente de recirculación de gas.

20 Es deseable que el contenido total de oxidante de la corriente de gas de sulfuración sea $< 1,0\%$, en volumen para prevenir la formación de azufre elemental en bruto sobre el sorbente durante el paso de sulfuración. Más preferiblemente sin embargo, en la corriente de gas de sulfuración el contenido total de oxidante es $< 0,1\%$ en volumen, más preferiblemente $< 0,01\%$ en volumen y aún más preferiblemente $< 0,001\%$ en volumen para minimizar cualquier formación de azufre elemental que pueda ocurrir. El oxidante puede ser cualquier oxidante que haga que se forme azufre elemental, incluyendo a las mezclas de dichos oxidantes. Dichos oxidantes incluyen oxígeno libre (O_2), óxidos de azufre tales como dióxido de azufre (SO_2) y óxidos de nitrógeno tales como dióxido de nitrógeno (NO_2). No obstante, el paso de sulfuración dará como resultado la formación de algo de azufre elemental sobre el sorbente y por lo tanto el producto del paso de sulfuración consiste en un sorbente que contiene azufre.

30 El paso de sulfuración se puede llevar a cabo a una temperatura en la admisión dentro del rango entre 0-150 °C, preferiblemente 20-100 °C, durante hasta 24 horas. Para los sorbentes que comprenden carbonato de cobre básico es deseable llevar a cabo el paso de sulfuración a una temperatura en la admisión dentro del rango entre 1 y 100 °C, más preferiblemente entre 5 y 50 °C, aún más preferiblemente < 30 °C. Pueden preferirse menores temperaturas para minimizar el estrés térmico que se impone sobre los sorbentes con contenidos de cobre relativamente altos. La temperatura se puede controlar usando la concentración del sulfuro de hidrógeno en combinación con el enfriamiento de la corriente de gas de sulfuración y/u otros medios de enfriamiento tales como tubos o placas intercambiadores de calor en el lecho de sorbente. La temperatura se puede controlar apropiadamente por monitoreo de la temperatura a la salida del gas de sulfuración desde el recipiente de sulfuración, o mediante una serie de termocuplas situadas apropiadamente en el lecho.

40 Donde el precursor del sorbente comprende óxido de cobre o carbonato de cobre básico, la reacción con sulfuro de hidrógeno genera agua. Los Inventores han descubierto que, sorprendentemente, a bajos niveles esto puede tener un efecto beneficioso sobre los sorbentes, en particular aquellos que comprenden un cemento como aglutinante. De esta manera, preferiblemente, la corriente de gas de sulfuración que se alimenta al sorbente comprende vapor de agua. Esto se puede conseguir apropiadamente haciendo pasar por lo menos una parte del vehículo gaseoso o el gas de sulfuración a través de agua o agregando vapor de agua a la corriente de gas. Así, en condiciones ambientales se puede saturar entre un 10 y un 60% en volumen, más preferiblemente entre un 20 y un 50% en volumen del gas de sulfuración que se alimenta al precursor del sorbente con vapor de agua. Como alternativa, se puede controlar la eliminación de agua de una corriente de recirculación de gas de sulfuración para permitir que una parte del agua permanezca en la mezcla gaseosa que se alimenta al precursor del sorbente. Los Inventores han descubierto que unos niveles de agua dentro del rango entre 0,2 y 2,0 % en volumen en la corriente de gas de sulfuración son particularmente beneficiosos. A mayores niveles, el agua puede separarse por condensación en los poros del precursor del sorbente y el sorbente a medida que se forma, lo que puede influir negativamente sobre las propiedades físicas del producto final. Por lo tanto, preferiblemente, las condiciones se establecen de manera tal que el agua no se condense sobre el sorbente ni el precursor. Esto se puede conseguir mediante el empleo de una velocidad del gas de sulfuración relativamente alta y, donde la corriente del gas de sulfuración se recircula al precursor del sorbente, por eliminación de por lo menos una parte del agua que se forma. Se pueden utilizar métodos convencionales para la eliminación de agua tales como enfriamiento/separación y/o el empleo de sorbentes para el agua tales como los tamices moleculares.

55 Usando este método, el precursor del sorbente se puede sulfurar parcialmente de manera deliberada, es decir se puede hacer que, después del paso de sulfuración quede una proporción de los compuestos de cobre sulfurables.

5 Sin embargo, esto puede hacer que ocurran reacciones secundarias no deseadas durante el uso. Por lo tanto, es preferible poner en contacto el precursor del material sorbente con la corriente de gas de sulfuración durante un tiempo suficiente para sulfurar por completo el cobre sulfurable del material precursor. El tiempo necesario para hacer esto dependerá de factores tales como la concentración del sulfuro de hidrógeno y de la temperatura que se utilice, pero es deseable llevar a cabo el paso de sulfuración durante < 12 horas, preferiblemente < 8 horas.

Cuando haya presentes otros compuestos sulfurables en el sorbente, por ejemplo compuestos de cinc o componentes de aglutinantes, preferiblemente los mismos también se sulfuran por completo.

10 El proceso de la presente invención comprende además someter al material sorbente sulfurado que contiene azufre, a un paso de calentamiento en el cual se lo calienta hasta una temperatura mayor a la que se utiliza en el paso de sulfuración. Preferiblemente, la temperatura en el paso de calentamiento es de 40 o más grados centígrados mayor que la temperatura máxima que se utiliza en el paso de sulfuración. La temperatura del paso de calentamiento es \geq 110 °C, preferiblemente 125 °C, y en particular 140 °C. Para precursores del sorbente que comprenden carbonato de cobre básico, el material sorbente que contiene azufre preferiblemente se calienta hasta una temperatura dentro del rango entre 140 y 200 °C, preferiblemente entre 160 y 200 °C, aún más preferiblemente entre 160 y 180 °C. Este paso de calentamiento elimina el azufre elemental, preferiblemente hasta un nivel inferior al límite de detección.

15 El paso de calentamiento se puede llevar a cabo en condiciones que no son de sulfuración o en condiciones de sulfuración. El paso de calentamiento se lleva a cabo bajo un gas inerte que se selecciona entre nitrógeno, argón, helio, dióxido de carbono, metano, y mezclas de los mismos, donde dicho gas inerte opcionalmente comprende sulfuro de hidrógeno y preferiblemente se lleva a cabo bajo los mismos gases inertes del vehículo o de la purga o de una mezcla de gas inerte y H₂S que se utiliza durante el paso de sulfuración. El contenido de H₂S puede ser el mismo que se utiliza durante el paso de sulfuración o menor, pero preferiblemente es menor, y preferiblemente se encuentra dentro del rango entre 0 y 0,75% en volumen, más preferiblemente entre 0 y 0,7% en volumen. Es deseable minimizar el período de calentamiento para prevenir la descomposición del sulfuro de cobre presente en el sorbente, y en total puede encontrarse dentro de un rango de entre 0,5 y 8 horas. El paso de calentamiento se puede llevar a cabo inmediatamente después del paso de sulfuración y se puede llevar a cabo bajo un gas estático o bajo una corriente de gas que fluye según se describió antes.

20 En una forma de realización preferida, un precursor del sorbente que comprende carbonato de cobre básico se sulfura usando una corriente de gas de sulfuración que comprende 1-5% en volumen de H₂S en CO₂ a < 30 °C, y luego el sorbente que contiene azufre que se obtienen como resultado se somete a un tratamiento térmico bajo una corriente de gaseosa de CO₂ que comprende 0-0,7% en volumen de H₂S a 160-180 °C.

25 El sorbente de cobre sulfurado comprenderá sulfuro de cobre (II). El sulfuro de cobre (II) es inestable para reducir fluidos de proceso tales como corrientes de gases de proceso que contienen hidrógeno. Los Inventores han descubierto que los sorbentes en los cuales se ha reducido una parte del sulfuro de cobre (II), haciendo que contengan cobre (I) pueden ser eficaces para eliminar los metales pesados de dichas corrientes. El sulfuro que contiene cobre (I) se puede producir convenientemente pre-reduciendo el sorbente sulfurado. Por lo tanto, el proceso puede comprender además la reducción del material sorbente sulfurado en una corriente de gas que contiene hidrógeno para producir un sorbente reducido que comprende cobre (I). Durante la reducción, la temperatura se debería controlar cuidadosamente para conservar la integridad del sorbente. Preferiblemente, la reducción se lleva a cabo a una temperatura dentro del rango entre 200 y 250 °C. Se pueden utilizar concentraciones de hidrógeno de entre 1 y 100% en un gas inerte apropiada tal como el nitrógeno o el dióxido de carbono. Para evitar reacciones secundarias no deseadas, preferiblemente la reducción se lleva a cabo sobre sorbentes de cobre sulfurados con un grado de sulfuración del 99% en peso.

30 Una característica de la presente invención consiste en que el sorbente sulfurado que se descarga que se obtiene por este método contiene bajos niveles de azufre elemental o cantidades no detectables del mismo. En los procedimientos del arte anterior, donde se observan de manera rutinaria unas cargas de sulfuro mayores de la cantidad teórica, parecía que el azufre elemental era la causa. De esta manera, en una forma de realización particularmente preferida, el sulfuro presente en el sorbente sulfurado preparado de acuerdo con este método se encuentra esencialmente en la forma de uno o más sulfuros de cobre. Es deseable que los sorbentes preparados de acuerdo con el procedimiento de la presente invención tengan una resistencia al aplastamiento media \geq 0,5kg y una densidad del polvo compactado dentro del rango entre 0,4 y 1,7kg/l. La pérdida por desgaste del sorbente, medida por un método de tamboreado, preferiblemente es < 5% peso en peso, más preferiblemente < 2% peso en peso.

35 Los sorbentes preparados por el método de la presente invención se pueden utilizar para tratar fluidos tanto líquidos como gaseosos que contienen metales pesados tales como mercurio, arsénico o antimonio. En una forma de realización, el fluido consiste en una corriente de hidrocarburo. La corriente de hidrocarburo puede ser una corriente de hidrocarburo de una refinería tal como una nafta (por ejemplo, que contiene hidrocarburos con 5 o más átomos de carbono y un punto de ebullición final a la presión atmosférica de hasta 204°C), un destilado medio o gasoil atmosférico (por ejemplo con un rango de puntos de ebullición a la presión atmosférica de entre 177 °C y 343 °C), gasoil obtenido al vacío (por ejemplo con un rango de puntos de ebullición a la presión atmosférica de entre 343 °C y

566 °C), o el residuo de la destilación al vacío (punto de ebullición a la presión atmosférica mayor de 566 °C), o una corriente de hidrocarburo que se produce a partir de una materia prima con dichas características, por ejemplo por reformado catalítico. Las corrientes de hidrocarburos de refinería también incluyen corrientes de vehículos tales como el "cycle oil" que se utiliza en procesos de craqueo catalítico fluidizado y los hidrocarburos que se utilizan en la extracción con solventes. La corriente de hidrocarburo también puede ser una corriente de petróleo crudo, en particular cuando el petróleo crudo es relativamente liviano, o una corriente de crudo sintético como la que se produce a partir del aceite de alquitrán o la extracción del carbón, por ejemplo. Usando el proceso de la invención, se pueden tratar hidrocarburos gaseosos, por ejemplo gas natural o parafinas u olefinas refinadas, por ejemplo. En particular, se pueden tratar corrientes de petróleo crudo obtenido en alta mar y gas natural obtenido en alta mar. También se pueden tratar combustibles contaminados, tales como la gasolina o el combustible diesel. Como alternativa, el hidrocarburo puede ser un condensado tal como el gas natural líquido (NGL) o gas de petróleo licuado (LPG), o gases tales como el metano de lecho de carbón, gas de esquistos, gas de vertederos o biogás.

Los fluidos que no son hidrocarburos que se pueden tratar de acuerdo con la invención incluyen dióxido de carbono, que se puede utilizar en procesos de recuperación mejorada de petróleo o en la captura y almacenamiento de carbono, solventes para descafeinar café, extracción de sabores y fragancias, extracción de carbón con solventes etc. Con el proceso de la invención se pueden tratar fluidos, por ejemplo alcoholes (incluyendo a los glicoles) y éteres que se utilizan en procesos de lavado o procesos de secado (por ejemplo trietilenglicol, monoetilenglicol, carbonato de propileno, Rectisol™, Purisol™ y metanol). También se pueden separar los metales pesados, en particular mercurio, de las corrientes de aminas que se utilizan en las unidades de eliminación gas ácido. Los aceites y grasas naturales, tales como los aceites vegetales y de pescado se pueden tratar usando el proceso de la invención, opcionalmente después de un procesamiento adicional tal como una hidrogenación o transesterificación por ejemplo para formar biodiesel.

Otras corrientes de fluido que se pueden tratar incluyen la regeneración de gases procedentes de las unidades de deshidratación, por ejemplo gases de descarga de tamices moleculares, o gases procedentes de la regeneración de secadores de glicol. Donde el fluido de proceso consiste en una corriente de gas reductor que comprende hidrógeno, o un líquido que contiene H₂ disuelto, es deseable que el sorbente tenga un grado de sulfuración del cobre > 99% en peso y que haya sido sometido a una subsiguiente reducción a una temperatura dentro del rango entre 200 y 250 °C con un gas que contiene hidrógeno para formar un sulfuro que contiene cobre (I).

La invención es particularmente útil cuando el fluido de proceso consiste en un líquido capaz de solubilizar el azufre elemental.

Preferiblemente la sorción de metales pesados, en particular del mercurio, se realiza a una temperatura menor de 150 °C, preferiblemente a 120 °C o menos porque a dichas temperaturas la capacidad total de absorción de mercurio es mayor. Aunque se pueden utilizar temperaturas tan bajas como 4 °C, para obtener un buen efecto, un rango de temperaturas preferido es de entre 10 y 60 °C.

El mercurio puede estar en forma de mercurio elemental, o compuestos organomercúricos, u organomercuriosos. Los sorbentes son particularmente eficaces para eliminar el 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 1100µg/Nm³, y más usualmente entre 10 y 600µg/Nm³. En las corrientes líquidas se pueden encontrar niveles similares.

Durante el uso, el material sorbente se puede disponer en un recipiente de sorción y la corriente fluida que contiene metal pesado se hace pasar a través del mismo. Es deseable disponer 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 una composición diferente. La velocidad espacial horaria del gas a través del sorbente puede encontrarse dentro del rango que se emplea normalmente.

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

EJEMPLOS

En los ejemplos se emplearon los siguientes métodos de prueba.

Contenido de azufre: el contenido total de azufre en el sorbente sulfurado se determinó usando un instrumento LECO SC-632 que quema las muestras y mide los óxidos de azufre que se liberan usando espectroscopía infrarroja. Se queman aproximadamente 0,25g de la muestra en O₂ para crear una corriente de gas rica en SO_x. Luego se utiliza un análisis IR para determinar el nivel de SO_x en la corriente y este se relaciona con el peso de la muestra analizada para dar el contenido total de azufre, expresado en peso, para cada muestra.

Nivel de azufre elemental en el sorbente sulfurado: El contenido de azufre elemental (es decir S₈) del sorbente

5 sulfurado se determinó usando un método de extracción Soxhlet. Se pesaron 10g de material sorbente sulfurado en un dedal de extracción, y se extrajo a reflujo usando 200ml de hexano. La muestra se dejó en reflujo durante 4 horas. Una vez enfriado el sistema, se retiró la muestra y se pusieron 2ml del licor que se obtuvo como resultado en un vial para cromatografía en fase gaseosa. Luego se llevó a cabo un análisis de azufre elemental en la muestra usando una cromatografía en fase gaseosa con detector fotométrico de llama por pulsos calibrado. El estándar que se utilizó fue azufre elemental disuelto en heptano. Usando la curva de calibración, se determinó un valor para el azufre elemental presente en el líquido extraído.

Ejemplo 1:

10 Se preparó un precursor del sorbente de acuerdo con WO 2009/101429 por granulación de carbonato de cobre básico con trihidrato de alúmina y una combinación de cemento y arcilla como aglutinantes. Los gránulos se secaron a 105°C. El rango de tamaños de los gránulos fue de entre 2,00 y 4,75mm. En la tabla 1 se dan los detalles.

Tabla 1.

Carbonato de cobre básico (% peso en peso)	Trihidrato de alúmina (% peso en peso)	Aglutinantes de cemento y arcilla (% peso en peso)
30,7	44,7	24,6

15 El precursor del sorbente se sulfuró usando un aparato de laboratorio que permitió sulfurar entre 10 y 100g de precursor haciendo pasar H₂S en un vehículo gaseoso a través de un lecho del precursor del sorbente dispuesto en un recipiente de sulfuración tubular de 20mm de diámetro a diferentes temperaturas. El flujo total de gas del gas de sulfuración se podía variar dentro del rango entre 25 y 2500NI/hr. La composición del vehículo gaseoso se podía variar para incluir uno o más de: N₂, CO₂ y H₂. Siempre se utilizaron gases de alta pureza. Por lo menos una parte del vehículo gaseoso se puede pasar a través de un burbujeador de agua a temperatura y presión ambientes. Se agregó H₂S al vehículo gaseoso en la admisión del reactor de manera tal que se pudo mantener la concentración de H₂S en la admisión dentro del rango entre 0,1 y 10% en volumen. El contenido de azufre del gas de sulfuración se determinó usando tubos de detección de gas Dräger™. La temperatura del sistema se controló ya sea con una unidad enfriadora justo antes de la admisión del reactor o mediante un dispositivo calentador radiante eléctrico fijado al reactor. La temperatura del sorbente en el recipiente de sulfuración se midió con una termocupla en el lecho de precursor. En cada caso, el paso de sulfuración se llevó a cabo justo sobre la presión atmosférica, a entre 1 y 12 psig (entre 6,9 x 10³ Pag y 8,3 x 10⁴ Pag). Antes y después del paso de sulfuración, el recipiente de sulfuración se purgó durante por lo menos 30 minutos con el gas de vehículo.

30 En un primer ejemplo comparativo, se cargaron en el aparato de sulfuración 4 lechos del precursor del sorbente, de 20 cm³ (18,5 g) cada uno. El aparato se hizo funcionar en una configuración de flujo ascendente, y se purgó con CO₂ para eliminar el aire residual. Se hizo pasar una mezcla de gases de sulfuración que comprendía 3 % de H₂S en CO₂ sobre el sorbente con un caudal de 915 l/hr a la temperatura ambiente (entre 20 y 25 °C) y la presión ambiente durante 60 minutos (tiempo de sulfuración). La concentración de H₂S en la admisión del reactor se controló con un tubo Dräger™. Se hizo pasar un 40 % en volumen de la corriente de gas de sulfuración a través de un burbujeador de agua corriente arriba del sorbente.

35 Después de la sulfuración, se apagó el calentador del reactor y el gas de proceso se cambió a una purga de CO₂ puro. Después de alcanzar la temperatura ambiente, se apagó el gas y se descargaron los lechos de sorbente. El lecho de la admisión se analizó por extracción Soxhlet y por análisis LECO, según se describió antes.

40 En un segundo ejemplo comparativo, se repitió el procedimiento, excepto que el paso de sulfuración se llevó a cabo durante 120 minutos. Nuevamente, después de la sulfuración, el sorbente que contenía azufre no se sometió a un paso de calentamiento.

En la tabla 2 se muestran los resultados de dichos experimentos. Los resultados demuestran que durante la sulfuración del precursor del sorbente se forma azufre elemental y que la variación de la duración del proceso de sulfuración da como resultado la presencia de diferentes niveles de azufre elemental sobre el sorbente.

Ejemplo 2

45 Se repitió el método del Ejemplo 1, con un paso de calentamiento adicional que se aplicó al sorbente sulfurado que contiene azufre. El mismo precursor del sorbente se sometió al mismo método de sulfuración, con un tiempo de sulfuración de 120 minutos. Luego del paso de sulfuración, se redujo a un 0,5 % la concentración del H₂S en el CO₂, y se ajustó el caudal total para conservar un flujo de gas de 915 l/hr. Luego se aplicó al reactor una rampa de

temperatura para calentar el sorbente sulfurado que contenía azufre hasta 175 °C (temperatura del tratamiento térmico) durante 90 minutos (tiempo de rampa). La temperatura de 175 °C se mantuvo durante otros 30 minutos. Este período se define como el tiempo de residencia.

5 Después del tratamiento térmico, se apagó el calentador del reactor y el gas de proceso se cambió a una purga de CO₂ puro. Después de alcanzar la temperatura ambiente, se cortó el flujo de gas y se descargaron los lechos de sorbente. El lecho de la admisión se analizó por extracción Soxhlet y por análisis LECO. Se repitió el procedimiento variando el tiempo de sulfuración, el tiempo de rampa y el tiempo de residencia.

10 En la tabla 2 se muestran los resultados. La comparación de los resultados muestra que un tratamiento de post sulfuración a una temperatura de 175 °C es suficiente para eliminar el azufre elemental del sorbente sulfurado, hasta un nivel por debajo del límite de detección de la técnica de cromatografía en fase gaseosa (0,1 ppm). Los resultados también muestran que una temperatura del tratamiento térmico de 175 °C es muy eficaz para reducir los niveles de azufre elemental en un rango de condiciones del procesamiento.

15 Para las corridas 5 y 6 se observa que los tiempos de sulfuración más cortos y los tiempos de residencia más prolongados lógicamente pueden favorecer un menor contenido de azufre elemental en comparación con la corrida 2. Sin embargo, sorprendentemente, parece ser que las temperaturas de tratamiento térmico de 150 °C que se utilizan en la corrida 5 y de 125 °C que se utilizan en la corrida 6 son menos eficaces para eliminar el azufre elemental que las de 175 °C que se utilizan en las corridas 1-4.

Tabla 2

Ejemplo	Tiempo de sulfuración (min)	Tiempo de rampa (min)	Tiempo de residencia (min)	Temperatura del tratamiento térmico (°C)	Azufre elemental (ppm)	Sulfuro total (% en peso)
Corrida comparativa 1	60	-	-	-	34	8,5
Corrida comparativa 2	120	-	-	-	60	8,0
2 corrida 1	120	90	30	175	N.D.	8,1
2 corrida 2	180	90	0	175	N.D.	8,5
2 corrida 3	60	60	0	175	N.D.	8,5
2 corrida 4	65	60	0	175	N.D.	8,9
2 corrida 5	90	90	60	150	0,4	8,3
2 corrida 6	65	90	150	125	1,9	8,6
(N.D.: no detectado. El límite de detección del método de cromatografía en fase gaseosa era 0,1 ppm.)						

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un sorbente de cobre sulfurado, que comprende los siguientes pasos:
 - (i) poner en contacto un material precursor del sorbente que contiene uno o más compuestos de cobre sulfurables, con una corriente de gas de sulfuración que comprende sulfuro de hidrógeno y un gas inerte que se selecciona entre nitrógeno, argón, helio, dióxido de carbono, metano, y mezclas de los mismos para formar un material sorbente sulfurado que contiene azufre, y
 - (ii) someter al material sorbente sulfurado que contiene azufre a un paso de calentamiento en el cual se lo calienta hasta una temperatura mayor a la que se utiliza en el paso de sulfuración y ≥ 110 °C, bajo un gas inerte que se selecciona entre nitrógeno, argón, helio, dióxido de carbono, metano, y mezclas de los mismos, o un gas inerte que se selecciona entre nitrógeno, argón, helio, dióxido de carbono, metano, y mezclas de los mismos, que además comprende sulfuro de hidrógeno.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 donde el precursor se forma siguiendo el procedimiento de combinar un óxido, hidróxido, carbonato o hidroxicarbonato de cobre o cobre y cinc, con uno o más aglutinantes o de combinar un óxido, hidróxido, carbonato o hidroxicarbonato de cobre o cobre y cinc, con uno o más aglutinantes y un material de soporte.
3. Un método de acuerdo con reivindicación 1 donde el precursor del sorbente se forma siguiendo el procedimiento de impregnar un material de soporte con una solución de una sal de cobre soluble, y luego secar el soporte impregnado o de impregnar un material de soporte con una solución de una sal de cobre soluble, y luego secar y calcinar el soporte impregnado.
4. Un método de acuerdo con reivindicación 1 donde el precursor del sorbente se forma siguiendo el procedimiento de recubrir un material de soporte con una suspensión de un compuesto de cobre insoluble, y luego secar el soporte recubierto o recubrir un material de soporte con una suspensión de un compuesto de cobre insoluble, y luego secar y calcinar el soporte recubierto.
5. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4 donde el material de soporte se selecciona entre el grupo que consiste en alúmina, alúmina hidratada, aluminato de metal, sílice, titania, zirconia, óxido de cinc, aluminosilicatos, zeolitas, o una mezcla de los mismos.
6. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 donde el contenido de sulfuro de hidrógeno de la corriente de gas de sulfuración es de entre 0,25 y 80% en volumen, preferiblemente entre 0,5 y 10% en volumen, más preferiblemente entre 0,75 y 4,5% en volumen.
7. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 donde la presión de la corriente de gas de sulfuración se encuentra dentro del rango entre 1 y 100 psig, preferiblemente entre 1 y 20 psig.
8. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 donde la temperatura en la admisión para el paso de sulfuración se encuentra dentro del rango entre 0 y 150 °C.
9. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 donde la corriente de gas de sulfuración comprende vapor de agua.
10. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 donde la corriente de gas de sulfuración tiene un nivel de vapor de agua dentro del rango entre 0,2 y 2,0 % en volumen.
11. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 donde el material sorbente que contiene azufre se calienta hasta una temperatura en el paso de calentamiento que es 40 o más grados centígrados mayor que la temperatura máxima en el paso de sulfuración.
12. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 donde el material sorbente que contiene azufre se calienta hasta una temperatura ≥ 125 °C.
13. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 donde el precursor del sorbente comprende carbonato de cobre básico y el material sorbente que contiene azufre se calienta hasta una temperatura dentro del rango entre 140 y 200 °C.
14. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 donde el paso de calentamiento se lleva a cabo bajo un gas inerte que se selecciona entre nitrógeno, argón, helio, dióxido de carbono, metano, y mezclas de

los mismos, dicho gas inerte que comprende sulfuro de hidrógeno en una concentración menor a la que se utiliza en el paso de sulfuración.

15. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 que además comprende reducir el material sorbente sulfurado en una corriente de gas que contiene hidrógeno para producir un sorbente de cobre reducido.