

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2011/004052 A1

(43) Fecha de publicación internacional
13 de enero de 2011 (13.01.2011)

PCT

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:
B01J 20/04 (2006.01) *B01D 53/50* (2006.01)
B01J 20/12 (2006.01) *C02F 1/28* (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2010/070479
- (22) Fecha de presentación internacional:
9 de julio de 2010 (09.07.2010)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:
P 200930431 9 de julio de 2009 (09.07.2009) ES
- (71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US): **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; Glorieta de Rubén Darío, 4, E-28006 Madrid (ES).
- (72) Inventores; e
- (75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **ÁVILA GARCÍA, Pedro** [ES/ES]; Instituto de Catalisis y Petroleoquímica (ICP), Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **BIRK RASMUSSEN, Soren** [DK/ES]; Instituto de Catalisis y Petroleoquímica (ICP), Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **YATES BUXCEY, Malcolm** [ES/ES]; Instituto de Catalisis y Petroleoquímica (ICP), Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES).
- (74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Ángel**; Glorieta de Rubén Darío, 4, E-28010 Madrid (ES).
- (81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publicada:
— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: REACTIVE ABSORBENTS AND THE USE THEREOF FOR DESULPHURIZING GASEOUS STREAMS

(54) Título : ABSORBENTES REACTIVOS Y SU USO PARA LA DESULFURACIÓN DE CORRIENTES GASEOSAS

(57) Abstract: The present invention relates to a porous material that comprises a clay substrate modified by means of a pore-generating agent and at least one oxide of a metal selected from the first transition series. Furthermore, the invention relates to a method for obtaining said material and to the use of said material for desulphurizing gaseous streams, especially for the elimination of H₂S.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un material poroso que comprende un soporte de arcilla modificada mediante un agente generador de poros y al menos un óxido de un metal que se selecciona entre la primera serie de transición. Además se refiere a un procedimiento de obtención de este material y al uso de dicho material para la desulfuración de corrientes gaseosas, especialmente para la eliminación de H₂S.



WO 2011/004052 A1

ABSORBENTES REACTIVOS Y SU USO PARA LA DESULFURACIÓN DE CORRIENTES GASEOSAS

La presente invención se refiere a un material poroso que comprende
5 arcilla y al menos un óxido de un metal de la primera serie de transición, al
procedimiento de obtención de estos materiales y al uso de dichos
materiales para la desulfuración de corrientes gaseosas.

ESTADO DE LA TECNICA ANTERIOR

10

La emisión de compuestos de azufre que causan malos olores, daño la
salud de los trabajadores y corrosión de los sistemas de bombeo,
demanda el desarrollo de nuevos y más eficientes sistemas de
tratamiento, que eviten la salida a la atmósfera de dichos compuestos,
15 entre los cuales el componente principal es el sulfuro de hidrógeno, H₂S.

Químicamente, las emisiones de H₂S se asocian a las condiciones
anaeróbicas en los colectores con bajos flujos de agua y/o alta
temperatura ambiente. Excepto cuando se opera a valores altos de pH, la
20 presencia de sulfuros en las aguas residuales produce la liberación de
sulfuro de hidrógeno a la atmósfera en contacto con la superficie del agua.

Las concentraciones de H₂S en las obras de alcantarillado oscilan mucho,
pero en condiciones normales están entre 5 y 15 ppm (concentración en el
25 aire), con valores extremos de hasta 60-80 ppm. Cabe señalar que, si bien
el H₂S puede ser detectado por su característico olor a huevos podridos,
cuando se encuentra en concentraciones iguales o superiores a 0,13 ppm,
el límite de exposición diaria (VLA-ED) es 10 ppm en 8 horas en período
de una semana laboral de 40 horas.

30

En general todas las instalaciones de tratamiento de aguas residuales hoy en día tienen un sistema químico para el tratamiento y la eliminación de olores por torres de lavado de aire contaminado con sulfuro de hidrógeno: hidróxido de sodio y el hipoclorito de sodio o de otros sistemas
5 alternativos. Sin embargo, todos estos sistemas tienden a ser costosos e ineficaces en algunas situaciones de presencia masiva de sulfuro de hidrógeno y mercaptanos en el aire a tratar.

Actualmente, para la eliminación del H_2S en las plantas de tratamiento de
10 aguas residuales se utilizan como adsorbentes carbones activados impregnados con una solución alcalina. El carácter básico del soporte asegura fácilmente la reacción con la molécula de ácido H_2S , y los compuestos de azufre se depositan en el adsorbente en forma de diversas especies, tales como azufre elemental, sulfitos y sulfatos, resultantes de la
15 oxidación del sulfuro original. Para llevar a cabo esta oxidación, se incluye en la superficie del carbón cantidades variables de óxidos de metales como Fe, Zn o bien Ca. Así, Bandos T. (Journal of Colloid and Interface Science 246, 1–20 (2002)), describe un estudio basado en la utilización de adsorbentes de carbón activado impregnado con soluciones alcalinas que
20 permite la depuración de este tipo de gases con gran eficiencia, lo cual permite su aplicación a la depuración de los gases de las EDAR. Así, en US20070000385, se describe un procedimiento de eliminación de H_2S y de otros compuestos generadores de olor y de otros gases ácidos mediante el uso de adsorbentes basados en carbón activado en cuya
25 superficie se han distribuido óxidos de magnesio y/o calcio.

Por otra parte, se han utilizado varios tipos de materiales microporosos diferentes del carbón, como por ejemplo arcillas del grupo de la hormita (EP1501913), solas o mezcladas con otros óxidos como es el caso de
30 US20070129240, donde se propone un adsorbente basado en el empleo

de mezclas calcinadas (100-650°C) de FeOx-CaSO₄ sobre Al₂O₃, o bien de óxido de zinc (US 20060058565).

5 También se han propuesto como aditivos el empleo de residuos orgánicos nitrogenados (WO/2002/043858), e incluso bacterias que contienen Fe (II) (EP1572325) para facilitar la oxidación del sulfuro.

10 Además, Stepova, Maquarrie and Krip (Applied Clay Science 42 (2009) 625), para la neutralización de H₂S en bajas concentraciones presentes en emisiones gaseosas, plantean el uso de bentonitas ricas en carbonato modificadas por cloruros de hierro y cobre. De manera que los mejores valores de tiempo de acción eficaz de protección (tiempo hasta que se detecta H₂S en la salida de la columna) se obtuvieron para la bentonita modificada con hidróxido de cobre. Los resultados indicaron que en la
15 superficie de las muestras modificadas el sulfuro de hidrógeno reacciona con el hidróxido de metal formando sulfuros.

Teniendo en cuenta que el lecho de adsorción de gases contaminantes en la planta de aguas residuales opera generalmente con gases que poseen
20 una humedad relativa próxima al 100%, el proceso de su retención se produce a través de una película líquida o gotitas dispersas en la superficie del soporte, de manera que puede considerarse que el H₂S se absorbe en primer lugar en la película de agua presente en la superficie del adsorbente, produciéndose su disociación en ión bisulfuro , HS⁻, que
25 puede ser fácilmente oxidado a especies que finalmente quedan adsorbidas en los microporos. Esto hace que el proceso de retención de H₂S se produzca en una primera etapa de absorción a escala nanométrica, en los micro y mesoporos que contienen agua condensada debido a fuerzas capilares de una forma mucho más rápida que la absorción
30 convencional de otro tipo de contaminantes "ácidos", como es el caso de los NOx, SOx e incluso las de CO₂, cuyas moléculas deben someterse a

una reacción química previa con el fin de ser transformados en un ácido iónico. De esta forma se puede concluir que cuando se absorbe H_2S en una solución alcalina se forma HS^- a una velocidad muy superior a, por ejemplo, el proceso de difusión.

5

Este hecho implica que en este proceso tiene una influencia decisiva la estructura porosa del material, cuya importancia aparece referida por M. Steijns y P. Mars Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 16 (1977) 35. Posteriormente H.-L. Chiang, J.-H. Tsai, D.-H. Chang y F.-T. Jeng en
10 Chemosphere 41 (2000) 1227) mediante estudios cinéticos, demostraron que la etapa limitante de la velocidad de este proceso es la difusión en el interior de los poros y finalmente, C. Tien reveló cómo afecta la estructura porosa en el coeficiente de efectividad del proceso.

15 En definitiva, estos estudios básicamente establecen la existencia de un sistema catalítico, donde el paso limitante es la difusión de H_2S gaseoso desde la fase gaseosa a la interfase gas-líquido de la película de agua depositada en la superficie. Como consecuencia de los mismos cabe considerar que, además de las propiedades químicas de la superficie del
20 adsorbente, y de las características de los microporos de los materiales utilizados como adsorbentes, reflejado generalmente en su elevada superficie específica, es necesario tener en cuenta la estructura porosa integral del material, prestando especial atención a los “meso” y “macro”
poros.

25

DESCRIPCION DE LA INVENCION

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un material que
30 comprende:

- un soporte de arcilla modificada mediante un agente generador de

poros y

- al menos un óxido de un metal seleccionado de la primera serie de transición.

- 5 En una realización preferida, en el material de la presente invención la arcilla es una arcilla natural fibrosa. En una realización más preferida, la arcilla fibrosa natural es sepiolita.

La sepiolita natural utilizada en esta invención es α -sepiolita de forma compacta muy abundante en España, cuya morfología fibrosa y peculiar estructura está descrita con detalle en la revisión publicada por Alvarez, A., Palygorskite- Sepiolite Ocurrentes, Genesis and Uses. Section VI, pp 253-286. Ed. by Singer and Galan. Elsevier. 1984. La α -sepiolita utilizada cuando se trata a 700°C durante 4 horas en aire presenta una superficie específica de 100 m²g⁻¹, un volumen total de poros de 0,11 cm³g⁻¹, formada fundamentalmente por mesoporos del orden de 30nm de diámetro.

Como agente generador de poros se utiliza un material carbonáceo que se mezcla con la arcilla antes de su conformación. Al quemarse durante el proceso de calcinación se desprende CO₂ y H₂O dando lugar a un sólido con elevada porosidad. Como agente generador de poros se puede utilizar almidón o polímeros orgánicos tales como polivinil alcohol, si bien es preferible utilizar carbón micronizado.

25

En otra realización preferida, en el material de la presente invención el óxido de un metal de la primera serie de transición se selecciona entre óxidos de Fe, Co, Cu o Mn o cualquiera de sus combinaciones.

- 30 En otra realización preferida, en el material de la presente invención el óxido de un metal de la serie de transición se encuentra en una proporción

entre 1 y 10% en peso.

En la presente invención se describe un material que tiene como componente principal un soporte basado en una arcilla de carácter mesoporoso al que se le ha alterado sensiblemente su porosidad mediante la inclusión de un agente generador de poros que actúa como plantilla de moldeo, proporcionando una elevada macroporosidad, que se traduce en un incremento considerable de la eficiencia del sistema debido a una sensible disminución de las limitaciones difusionales del proceso y, como componente secundario, uno o más óxidos de metales de la primera serie de transición, especialmente Fe, Co, Cu y/o Mn, los cuales pueden ser incluidos bien por impregnación del soporte antes o después de ser conformado o bien por estar incluido como impureza en la composición del material de partida, que son responsables de la capacidad de oxidación del sulfuro a azufre elemental u otras especies de azufre.

En otro aspecto, la presente invención describe un procedimiento de obtención de un material según se ha descrito anteriormente que comprende las siguientes etapas:

- a. Homogenización de una mezcla que comprende una arcilla y un agente generador de poros
- b. Extrusión y conformación de la mezcla obtenida en la etapa anterior.
- c. Secado del producto obtenido en la etapa anterior en diferentes etapas a una temperatura entre 80 y 150°C.
- d. Calcinación del producto obtenido en la etapa anterior a una temperatura entre 600 y 800°C.

donde se realiza una adición a la mezcla obtenida en la etapa (a) o al producto obtenido en la etapa (d) de una disolución de al menos una sal orgánica o inorgánica de un metal seleccionado de la primera serie de

transición.

En una realización preferida, el procedimiento de la presente invención además comprende realizar de nuevo las etapas (c) y (d) cuando la
5 adición de una disolución de al menos una sal orgánica o inorgánica de un metal seleccionado de la primera serie de transición se realiza al producto obtenido en la etapa (d).

Esta invención describe un procedimiento para la fabricación de este tipo
10 de materiales que consiste en preparar una pasta amasando en medio acuoso una mezcla de los polvos micronizados de los precursores del soporte, consistentes en una arcilla natural y un agente generador de poros, preferiblemente carbón activado y eventualmente, una disolución de la sal precursora del metal incluido como fase activa. La pasta una vez
15 homogeneizada se somete a un proceso de extrusión haciéndole pasar a través de un orificio o hilera, que permita su conformación en la forma deseada y el producto resultante se deja secar en diferentes etapas a temperatura ambiente y posteriormente a temperatura entre 80 y 150°C. Posteriormente se calcina a temperatura entre 600 y 800°C en aire, para
20 eliminar el material introducido como generador de poros por combustión del mismo.

El material así obtenido presenta una superficie específica entre 60 y 200
25 m^2g^{-1} (básicamente toda superficie externa) sin microporos, pero con un volumen total de poros superior a $0,7 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, formado principalmente por mesoporos (5 -50nm) y macro poros ($\phi > 50\text{nm}$) formado por los huecos interparticulares, con un tamaño de poro medio próximo a 1000 nm.

Una vez obtenido el soporte, se lleva a cabo la impregnación de los metales de transición (principalmente Fe, Co, Mn o Cu) en una
30 concentración final comprendida entre el 1 y el 20% en peso, para lo cual se sumerge el soporte una vez conformado en una disolución acuosa de la

sal del metal correspondiente y se mantiene agitando durante un tiempo dado, se saca, se escurre el líquido sobrante y el material resultante se seca de nuevo y se calcina a una temperatura entre 400 y 600°C, con el fin de descomponer la sal precursora y formar el óxido del metal correspondiente, el cual queda depositado de una forma dispersa en el interior de los poros del soporte preparado.

Eventualmente, dependiendo del tipo de compuesto que se desea impregnar, puede llevarse a cabo la impregnación de la disolución de la sal precursora de la fase activa, en el polvo precursor del soporte durante la etapa de mezclado o incluso en el propio agente generador de poros, si bien, resulta preferible la impregnación en la etapa final, una vez obtenido el soporte.

El material así obtenido, si se sumerge en una disolución de un hidróxido alcalino y se deja secar a temperatura ambiente, presenta características texturales y químicas que permite su uso como material adsorbente.

La presente invención tiene en cuenta que el aumento de la macroporosidad de los adsorbentes no sólo facilita una mejor cinética del proceso, sino que además ofrece alojamiento en la nano - micro escala para la acumulación de los depósitos de los compuestos de azufre formados. Sin estos poros extra grandes, la exposición de los adsorbentes a la corriente de H₂S se saturaría rápidamente debido al bloqueo de los poros por los productos depositados.

En otra realización preferida, en el procedimiento de la presente invención el agente generador de poros de la etapa (a) es carbón micronizado. Preferiblemente, dicho carbón micronizado tiene un tamaño de partícula entre 2 y 50µm.

Con este procedimiento pueden utilizarse como agentes generadores de poros carbones activados de distinta procedencia y características con tamaños de partículas 2-50 μm sin que por ello se altere significativamente el procedimiento señalado.

5

En otra realización preferida, en el procedimiento de la presente invención el carbón activado se añade en una proporción entre el 20 y el 75% en peso respecto al soporte de arcilla.

10 En otra realización preferida, en el procedimiento de la presente invención la cantidad de agente generador de poros se emplea en una proporción igual o menor 5:10 en peso respecto al material final obtenido. En una realización más preferida, el agente generador de poros se emplea en una proporción igual o menor 3:10 en peso respecto al material final obtenido.

15

En cuanto a la cantidad de agente generador de poros a utilizar en este procedimiento, preferiblemente guardará una relación 3:10 en peso con respecto al peso del soporte final. Relaciones superiores al 3:10 citado dan lugar a pastas difícilmente extruibles y cuerpos con resistencia mecánica
20 no adecuadas para su implementación industrial, y relaciones inferiores a materiales con menor desarrollo de porosidad pero con mejores propiedades mecánicas que en determinados casos pueden ser de gran interés.

25 En otra realización preferida, en el procedimiento de la presente invención la extrusión de la etapa (c) se hace en forma de cilindros, placas o monolitos con estructura de panel de abeja.

El procedimiento descrito permite obtener materiales con diferente forma
30 física, si bien, la de panal de abeja está especialmente indicada para el tratamiento de fluidos donde los grandes volúmenes a tratar y las

partículas que contienen en suspensión hacen necesario la utilización de catalizadores conformados con dichas estructuras de canales paralelos.

En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso del material descrito anteriormente para la eliminación de gases sulfurados de corrientes gaseosas.

En una realización preferida, el gas sulfurado que se elimina es H_2S .

En otra realización preferida, la corriente gaseosa procede de un proceso de tratamiento de aguas residuales.

El material descrito en esta invención combina la macroporosidad con el uso de soportes hidrófilos, que teniendo en cuenta las condiciones del proceso, constituye un elemento clave del catalizador en un sistema donde el agua condensada en los poros proporciona un medio muy eficaz tanto para la acción del catalizador oxidando el H_2S con el O_2 del aire, transformándolo principalmente en azufre elemental, que posteriormente se deposita en los mencionados macroporos, como para la regeneración del óxido metálico, que ha quedado reducido durante el proceso catalítico.

Los materiales descritos en la presente invención son adsorbentes que presentan una elevada capacidad de retener el sulfuro de hidrógeno presente en emisiones gaseosas, especialmente de los gases procedentes del tratamiento de las aguas residuales municipales (EDAR) o aquellas instalaciones en las que el empleo del proceso Claus supone una inversión demasiado grande, provocando su oxidación a especies de azufre elemental, sulfito y/o sulfato.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos,

ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

5

EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que no pretenden ser limitativos al alcance de la invención, que ponen de manifiesto la especificidad y efectividad del material descrito en la presente invención.

10

EJEMPLO 1

Mezclando 1100 g. de sepiolita micronizada con 1000 ml de agua y amasando hasta homogenización, se obtiene una masa semisólida, la cual se introduce en la tolva de una extrusora y se hace pasar por la boquilla adecuada para obtener un material en forma de monolito de celdas cuadradas, de 2 mm de lado y 0,8 mm de espesor de pared, que se seca al aire a temperatura ambiente durante 24 horas y posteriormente se trata a 150°C durante 24 horas en atmósfera de aire y se sube la temperatura hasta 700°C, manteniéndose la temperatura durante 4 horas en atmósfera de aire. El producto así obtenido presenta una superficie específica de 120 m²g⁻¹ (básicamente toda superficie externa) sin microporos, pero con un volumen de poros de 0.11 cm³g⁻¹, correspondientes fundamentalmente a mesoporos con diámetro alrededor de 30 nm.

25

Se toman 5 g de este material y se molturan, tamizando las partículas resultantes y seleccionando las comprendidas entre 2 y 4 mm y se sumergen en una disolución 1 molar de hidróxido potásico y se dejan secar a temperatura ambiente. Cuando se introducen en un reactor cilíndrico de 10 mm de diámetro y se hace pasar a su través una corriente gaseosa de 100 ml/min (CN) con una concentración de H₂S de 8000 ppm

30

y una humedad relativa del 80%, a una temperatura de 30°C y presión próxima a la atmosférica, se obtiene que la concentración de H₂S en salida es inferior a las 5 ppm durante 91 minutos, lo cual supone que la cantidad de H₂S que ha retenido durante el ensayo en régimen dinámico hasta la aparición de H₂S en la salida corresponde a 22 mg H₂S por gramo de adsorbente.

EJEMPLO 2

Se prepara una mezcla homogénea mezclando 1000 g. de sepiolita y 300 g carbón, ambos micronizados, que se pasa a una amasadora en la que se añade agua hasta obtener una masa semisólida, la cual si se introduce en la tolva de una extrusora y se hace pasar por una boquilla adecuada, se obtiene un material en forma de monolito de celdas cuadradas, de 2 mm de lado y 0,8 mm de espesor de pared. Este material se seca a temperatura ambiente durante 24 horas y posteriormente se trata a 150 °C durante 24 horas en atmósfera de aire y se sube la temperatura hasta 700°C, manteniéndose la temperatura durante 4 horas en atmósfera de aire. El producto así obtenido presenta una superficie específica de 100 m²·g⁻¹ (básicamente toda superficie externa) sin microporos, pero con un volumen de mesoporos de 0.28 cm³g⁻¹ y un volumen de macroporos de 0.53 cm³g⁻¹. El sistema de poros esta formado por mesoporos de 30 nm de diámetro y los macroporos, que tienen un tamaño medio cerca de 1000 nm de diámetro.

Si se toman 5 g de este material y se molturan, tamizando las partículas resultantes y seleccionando las comprendidas entre 2 y 4 mm y se sumergen en una disolución 1 molar de hidróxido potásico, se dejan secar a temperatura ambiente y se introducen en un reactor cilíndrico de 10 mm de diámetro, haciendo pasar a su través una corriente gaseosa de 100 ml/min (CN) con una concentración de H₂S de 8000 ppm y una humedad relativa del 80%, a una temperatura de 30°C y presión próxima a la

atmosférica, se observa que la concentración de H₂S en salida es inferior a las 5 ppm durante 169 minutos, lo cual supone que la cantidad de H₂S que ha retenido durante el ensayo en régimen dinámico hasta la aparición de H₂S en la salida corresponde a 41 mg H₂S por gramo de adsorbente.

5

EJEMPLO 3

Se mezclan 770 g. de sepiolita y 231 g carbón activado, ambos micronizados. Una vez obtenida una mezcla homogénea, esta se lleva a una amasadora y se inicia el amasado añadiendo lentamente una disolución preparada disolviendo 334 g de nitrato férrico en 800 ml de agua. Completada la adición de agua se mantiene amasando durante 4 horas. La masa así obtenida se introduce en la tolva de la extrusora haciéndola pasar por una hilera con agujeros cilíndricos, que permiten obtener cilindros de 3mm de diámetro y 5 mm de longitud media. El material así obtenido se seca al aire a temperatura ambiente durante 24 horas y posteriormente se tratan a 150°C durante 24 horas en atmósfera de aire y finalmente se sube la temperatura hasta 700°C, donde se mantiene la temperatura durante 4 horas en atmósfera de aire.

El material así obtenido presenta una superficie específica de 100 m²·g⁻¹, con un volumen de mesoporos de 0.31 cm³·g⁻¹ y un volumen de macroporos de 0.58 cm³·g⁻¹. El sistema de poros esta formado por mesoporos de 30 nm de diámetro y los macroporos, que tienen un tamaño medio cerca de 1000 nm de diámetro.

Si se toman 5 g de este material y se molturan, tamizando las partículas resultantes y seleccionando las comprendidas entre 2 y 4 mm y se sumergen en una disolución 1 molar de hidróxido potásico, se dejan secar a temperatura ambiente y se introducen en un reactor cilíndrico de 10 mm de diámetro, haciendo pasar a su través una corriente gaseosa de 100 ml/min (CN) con una concentración de H₂S de 8000 ppm y una humedad relativa del 80%, a una temperatura de 30°C y presión próxima a la

30

atmosférica, se observa que la concentración de H₂S en salida es inferior a las 5 ppm durante 486 minutos, lo cual supone que la cantidad de H₂S que ha retenido durante el ensayo en régimen dinámico hasta la aparición de H₂S en la salida corresponde a 118 mg H₂S por gramo de adsorbente.

5

EJEMPLO 4

Si se toma 5,5 g del material cuya preparación se describe en el ejemplo 1 que posee un volumen total de poros de 0,11 cm³g⁻¹ (meso + macroporos) y se sumergen en 30 ml de una disolución que contiene 8,3 g de FeSO₄.7H₂O, se sacan y se escurren, dejándolos secar al aire a temperatura ambiente durante 24 horas y posteriormente se tratan a 150°C durante 24 horas en atmósfera de aire y se sube la temperatura hasta 450°C, donde se mantiene la temperatura durante 4 horas en atmósfera de aire, se obtiene un producto que mantiene los valores de poros en valores próximos a los del soporte, pero presentan una mayor capacidad de retención del H₂S.

Si se toman 5 g de este material y se molturan, tamizando las partículas resultantes y seleccionando las comprendidas entre 2 y 4 mm y se sumergen en una disolución 1 molar de hidróxido potásico, se dejan secar a temperatura ambiente y se introducen en un reactor cilíndrico de 10 mm de diámetro, haciendo pasar a su través una corriente gaseosa de 100 ml/min (CN) con una concentración de H₂S de 8000 ppm y una humedad relativa del 80%, a una temperatura de 30°C y presión próxima a la atmosférica, se observa que la concentración de H₂S en salida es inferior a las 5 ppm durante 118 minutos, lo cual supone que la cantidad de H₂S que ha retenido durante el ensayo en régimen dinámico hasta la aparición de H₂S en la salida corresponde a 28,5 mg H₂S por gramo de adsorbente.

EJEMPLO 5

Si se toma 5,43 g del material cuya preparación se describe en el ejemplo 2, que posee un volumen total de poros de $0,81 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ (meso + macroporos) y se sumergen en 30 ml de una disolución que contiene 8,17 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, se sacan y se escurren, dejándolos secar al aire a temperatura ambiente durante 24 horas y posteriormente se tratan a 150°C durante 24 horas en atmósfera de aire y se sube la temperatura hasta 450°C , donde se mantiene la temperatura durante 4 horas en atmósfera de aire, se obtiene un producto que mantiene los valores de poros en valores próximos a los del soporte, pero presentan una mayor capacidad de retención del H_2S .

Si se toman 5 g de este material y se molturan, tamizando las partículas resultantes y seleccionando las comprendidas entre 2 y 4 mm y se sumergen en una disolución 1 molar de hidróxido potásico, se dejan secar a temperatura ambiente y se introducen en un reactor cilíndrico de 10 mm de diámetro, haciendo pasar a su través una corriente gaseosa de 100 ml/min (CN) con una concentración de H_2S de 8000 ppm y una humedad relativa del 80%, a una temperatura de 30°C y presión próxima a la atmosférica, se observa que la concentración de H_2S en salida es inferior a las 5 ppm durante 1866 minutos, lo cual supone que la cantidad de H_2S que ha retenido durante el ensayo en régimen dinámico hasta la aparición de H_2S en la salida corresponde a 453 mg H_2S por gramo de adsorbente.

EJEMPLO 6

Si se toma 6,49 g del material cuya preparación se describe en el ejemplo 2, que posee un volumen total de poros de $0,81 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ (meso + macroporos) y se sumergen en 40 ml de una disolución que contiene 11 g de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, se sacan y se escurren, dejándolos secar al aire a temperatura ambiente durante 24 horas y posteriormente se tratan a 150°C durante 24 horas en atmósfera de aire y se sube la temperatura hasta 450°C , donde se mantiene la temperatura durante 4 horas en

atmósfera de aire, se obtiene un producto que mantiene los valores de poros en valores próximos a los del soporte, pero presentan una mayor capacidad de retención del H₂S.

- 5 Así, si se toman 5 g de este material y se molturan, tamizando las partículas resultantes y seleccionando las comprendidas entre 2 y 4 mm y se sumergen en una disolución 1 molar de hidróxido potásico, se dejan secar a temperatura ambiente y se introducen en un reactor cilíndrico de 10 mm de diámetro, haciendo pasar a su través una corriente gaseosa de 10 100 ml/min (CN) con una concentración de H₂S de 8000 ppm y una humedad relativa del 80%, a una temperatura de 30°C y presión próxima a la atmosférica, se observa que la concentración de H₂S en salida es inferior a las 5 ppm durante 1886 minutos, lo cual supone que la cantidad de H₂S que ha retenido durante el ensayo en régimen dinámico hasta la 15 aparición de H₂S en la salida corresponde a 458 mg H₂S por gramo de adsorbente.

EJEMPLO 7

Si se toma 5,15 g del material cuya preparación se describe en el ejemplo 20 2, que posee un volumen total de poros de 0,81 cm³g⁻¹ (meso + macroporos) y se sumergen en 30 ml de una disolución que contiene 8,8 g de Cu (NO₃)₂·3H₂O, se sacan y se escurren, dejándolos secar al aire a temperatura ambiente durante 24 horas y posteriormente se tratan a 150°C durante 24 horas en atmósfera de aire y se sube la temperatura 25 hasta 450°C, donde se mantiene la temperatura durante 4 horas en atmósfera de aire, se obtiene un producto que mantiene los valores de poros en valores próximos a los del soporte, pero presentan una mayor capacidad de retención del H₂S.

- 30 Así, si se toman 5 g de este material y se molturan, tamizando las partículas resultantes y seleccionando las comprendidas entre 2 y 4 mm y

se sumergen en una disolución 1 molar de hidróxido potásico, se dejan secar a temperatura ambiente y se introducen en un reactor cilíndrico de 10 mm de diámetro, haciendo pasar a su través una corriente gaseosa de 100 ml/min (CN) con una concentración de H₂S de 8000 ppm y una
5 humedad relativa del 80%, a una temperatura de 30°C y presión próxima a la atmosférica, se observa que la concentración de H₂S en salida es inferior a las 5 ppm durante 1935 minutos, lo cual supone que la cantidad de H₂S que ha retenido durante el ensayo en régimen dinámico hasta la aparición de H₂S en la salida corresponde a 470 mg H₂S por gramo de
10 adsorbente.

EJEMPLO 8

Si se toma 5,4 g del material cuya preparación se describe en el ejemplo 2, que posee un volumen total de poros de 0,81 cm³g⁻¹ (meso + macroporos)
15 y se sumergen en 30 ml de una disolución que contiene 10 g de Co(NO₃)₂.6H₂O, se sacan y se escurren, dejándolos secar al aire a temperatura ambiente durante 24 horas y posteriormente se tratan a 150°C durante 24 horas en atmósfera de aire y se sube la temperatura hasta 450°C, donde se mantiene la temperatura durante 4 horas en
20 atmósfera de aire, se obtiene un producto que mantiene los valores de poros en valores próximos a los del soporte, pero presentan una mayor capacidad de retención del H₂S.

Así, si se toman 5 g de este material y se molturan, tamizando las
25 partículas resultantes y seleccionando las comprendidas entre 2 y 4 mm y se sumergen en una disolución 1 molar de hidróxido potásico, se dejan secar a temperatura ambiente y se introducen en un reactor cilíndrico de 10 mm de diámetro, haciendo pasar a su través una corriente gaseosa de 100 ml/min (CN) con una concentración de H₂S de 8000 ppm y una
30 humedad relativa del 80%, a una temperatura de 30°C y presión próxima a la atmosférica, se observa que la concentración de H₂S en salida es

inferior a las 5 ppm durante 346 minutos, lo cual supone que la cantidad de H₂S que ha retenido durante el ensayo en régimen dinámico hasta la aparición de H₂S en la salida corresponde a 84 mg H₂S por gramo de adsorbente.

REIVINDICACIONES

1. Material que comprende:
 - 5 - un soporte de arcilla modificada mediante un agente generador de poros y
 - al menos un óxido de un metal seleccionado de la primera serie de transición.

- 10 2. Material según la reivindicación 1 donde la arcilla es una arcilla natural fibrosa.

3. Material según la reivindicación 2 donde la arcilla natural fibrosa es sepiolita.

- 15 4. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 donde el óxido de un metal de la primera serie de transición se selecciona entre óxidos de Fe, Co, Cu o Mn o cualquiera de sus combinaciones.

- 20 5. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 donde el óxido de un metal de la serie de transición se encuentra en una proporción entre 1 y 10% en peso.

- 25 6. Procedimiento de obtención de un material según las reivindicaciones 1 a 5 que comprende las siguientes etapas:
 - a. Homogenización de una mezcla que comprende una arcilla y un agente generador de poros
 - b. Extrusión y conformación de la mezcla obtenida en la etapa anterior.
 - 30 c. Secado del producto obtenido en la etapa anterior en diferentes etapas a una temperatura entre 80 y 150°C.

d. Calcinación del producto obtenido en la etapa anterior a una temperatura entre 600 y 800°C.

donde se realiza una adición a la mezcla obtenida en la etapa (a) o al producto obtenido en la etapa (d) de una disolución de al menos una sal orgánica o inorgánica de un metal seleccionado de la primera serie de transición.

5

7. Procedimiento según la reivindicación que además comprende realizar de nuevo las etapas (c) y (d) cuando la adición de una disolución de al menos una sal orgánica o inorgánica de un metal seleccionado de la primera serie de transición se realiza al producto obtenido en la etapa (d).

10

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 ó 7 donde el agente generador de poros de la etapa (a) es carbón micronizado.

15

9. Procedimiento según la reivindicación 9 donde el carbón micronizado tiene un tamaño de partícula entre 2 y 50µm.

20

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 ó 9 donde el carbón activado se añade en una proporción entre el 20 y el 75% en peso respecto al soporte de arcilla.

25

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10 donde la cantidad de agente generador de poros se emplea en una proporción igual o menor a 5:10 en peso respecto al material final obtenido.

30

12. Procedimiento según la reivindicación 11 donde la cantidad de agente generador de poros se emplea en una proporción igual o

menor a 3:10 en peso respecto al material final obtenido.

- 5 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12 donde la extrusión de la etapa c) se hace en forma de cilindros, placas o monolitos con estructura de panel de abeja.
14. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 para la eliminación de gases sulfurados de corrientes gaseosas.
- 10 15. Uso según la reivindicación 14 donde el gas sulfurado es H_2S .
16. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 14 ó 15 donde la corriente gaseosa procede de un proceso de tratamiento de aguas residuales.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 2010/070479

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

see extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J,B01D,C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INVENES,EPODOC,WPI,XPESP,NPL,HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ES 2277545 B1 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS) 01.07.2007, page 3, lines 58-65; page 4, lines 5-8; example 3.	1-13
X	US 6350422 B1 (KHARE et al.) 26.02.2002, column 1, lines 14-25; column 2, lines 33-40; column 3, lines 1-50; column 4, lines 19-38.	1-6,14-16
X	BLANCO, J. ET AL "Novthe One-Step Synthesis of Porous-Supports Catalysts by Activates-Carbon Templating" ADVANCED MATERIALS 06.04.2006 Vol. 18 Issue 9, pages 1162-1165; pages 1162-1163.	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	--

Date of the actual completion of the international search

14.October.2010 (14.10.2010)

Date of mailing of the international search report

(18/10/2010)

Name and mailing address of the ISA/
O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.
Facsimile No. 34 91 3495304

Authorized officer

V. Balmaseda Valencia

Telephone No. +34 91 349 30 48

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 2010/070479

C (continuation).

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 949889 A (KOEPERNIK KARL-HERMANN) 19.02.1964, page 2, lines 13-17,57-65; page 3,lines 75-78; example 4; claims 1,6.	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/ES 2010/070479

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
ES 2277545 AB	01.07.2007	WO 2007057496 A EP 1952885 A	24.05.2007 06.08.2008
US 6350422 B	26.02.2002	US 5958830 A WO 0016895 A AU 6250399 A	28.09.1999 30.03.2000 10.04.2000
GB 949889 A	19.02.1964	DE 1152995 B DE 1234197 B	22.08.1963 16.02.1967

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2010/070479

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 20/04 (2006.01)

B01J 20/12 (2006.01)

B01D 53/50 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°
PCT/ES 2010/070479

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver hoja adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
B01J,B01D,C02F

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES,EPODOC,WPI,XPESP,NPL,HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
X	ES 2277545 B1 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS) 01.07.2007, página 3, líneas 58-65; página 4, líneas 5-8; ejemplo 3.	1-13
X	US 6350422 B1 (KHARE et al.) 26.02.2002, columna 1, líneas 14-25; columna 2, líneas 33-40; columna 3, líneas 1-50; columna 4, líneas 19-38.	1-6,14-16
X	BLANCO, J. ET AL "Novel One-Step Synthesis of Porous-Supports Catalysts by Activates-Carbon Templating" ADVANCED MATERIALS 06.04.2006 Vol. 18 Issue 9, páginas 1162-1165; páginas 1162-1163.	1-5

En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).</p> <p>"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p>	<p>"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.</p> <p>"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.</p> <p>"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>
--	--

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

14.Octubre.2010 (14.10.2010)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

18-OCTUBRE-2010 (18/10/2010)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.
N° de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado
V. Balmaseda Valencia

N° de teléfono +34 91 349 30 48

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ES 2010/070479

C (continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
X	GB 949889 A (KOEPERNIK KARL-HERMANN) 19.02.1964, página 2, líneas 13-17,57-65; página 3,líneas 75-78; ejemplo 4; reivindicaciones 1,6.	1-4

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/ES 2010/070479

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
ES 2277545 AB	01.07.2007	WO 2007057496 A EP 1952885 A	24.05.2007 06.08.2008
US 6350422 B	26.02.2002	US 5958830 A WO 0016895 A AU 6250399 A	28.09.1999 30.03.2000 10.04.2000
GB 949889 A	19.02.1964	DE 1152995 B DE 1234197 B	22.08.1963 16.02.1967

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ ES 2010/070479

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J 20/04 (2006.01)

B01J 20/12 (2006.01)

B01D 53/50 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)